

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Adsorción de disoluciones acuosas : isothermas de absorción y
coeficientes de difusión**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Enrique Orihuela Iranzo

DIRECTOR:

Enrique Costa Novella

Madrid, 2015

Enrique Orihuel Iranzo

TP
1982
164



X-53-061298-0

ADSORCION DE DISOLUCIONES ACUOSAS: ISOTERMAS DE ADSORCION
Y COEFICIENTES DE DIFUSION

Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 164/82

© Enrique Orihuel Iranzo
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1982
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-24640-1982

RECONOCIMIENTO

La presente investigación se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Enrique Costa Novella y del Profesos Agregado Dr. D. Guillermo Calleja Pardo, en quienes siempre encontré el estímulo, la ayuda y consejos que posibilitaron mi labor, y a quienes expreso aquí mi mas sincero agradecimiento.

También he de expresar aquí mi gratitud a mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química, en quienes encontré en todo momento la ayuda necesaria para la realización de este trabajo.

INDICE

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCION.....	5
2.1 Definición, importancia y aplicaciones de la adsorción líquido-sólido.....	6
2.2 Características de los adsorbentes industriales.....	9
2.3 Tecnología de los procesos de adsorción.....	12
2.4 Tratamiento teórico del fenómeno de la adsorción.....	18
2.4.1 Aspectos físico-químicos. Equilibrio de adsorción.....	18
2.4.2 Mecanismo del proceso.....	26
2.4.3 Contribución de la migración superficial.....	30
2.5 Adsorción específica del fenol sobre el carbón activo.....	36
2.6 Objeto y alcance de la presente investigación.....	39
3. INSTALACION EXPERIMENTAL.....	42
3.1 Experimentos de equilibrio.....	43
3.1.1 Sistemas de contacto y agitación.....	43
3.1.2 Sistemas de calefacción y refrigeración. Medida y control de la temperatura.....	45
3.2 Experimentos cinéticos.....	45
3.2.1 Sistema de contacto.....	45
3.2.2 Sistema de agitación, medida y control de la velocidad de agitación.....	47
3.2.3 Sistemas de calefacción y refrigeración. Medida y control de la temperatura.....	47
4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS.....	50
4.1 Adsorbente y adsorbato.....	51
4.2 Procedimiento.....	51
4.2.1 Obtención de las isotermas de equilibrio.....	52
4.2.2 Experimentos cinéticos.....	53
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	56
5.1 Experimentos de equilibrio.....	57
5.1.1 Isotermas con el carbón AC-35-5mm.....	57
5.1.2 Isotermas con el carbón AC-35-3mm.....	57
5.2 Experimentos cinéticos.....	65
6. DISCUSION DE RESULTADOS.....	106

6.1	Isotermas de equilibrio.....	107
6.1.1	Ajuste de las curvas experimentales a las ecuaciones teóricas.....	107
6.1.2	Influencia de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.....	113
6.1.3	Validez de las ecuaciones teóricas de equilibrio de adsorción.....	115
6.2	Experimentos cinéticos. Influencia de las distintas variables.....	131
6.2.1	Influencia de la velocidad de agitación y del diámetro del agitador.....	131
6.2.2	Influencia de la relación volumen de disolución/peso de adsorbente.....	134
6.3	Experimentos cinéticos. Determinación de los coeficientes de difusión.....	138
6.3.1	Planteamiento de las ecuaciones generalizadas...	138
6.3.2	Resolución del modelo matemático.....	147
6.3.3	Programa de cálculo.....	152
6.3.4	Obtención de los coeficientes de difusión interna D_i	155
6.4	Coefficientes de difusión interna: discusión de los mismos.....	166
6.4.1	Variación del coeficiente de difusión interna con la concentración y la temperatura.....	167
6.4.2	Coefficientes de migración superficial.....	176
7.	CONCLUSIONES.....	180
8.	RECOMENDACIONES.....	184
9.	APENDICE.....	186
9.1	Características del adsorbente.....	187
9.2	Cálculo de las difusividades moleculares y de las solubilidades del fenol en agua.....	194
9.3	Análisis de las disoluciones de fenol.....	196
9.4	Ajuste de los datos de equilibrio y cinéticos. Programa de regresión no lineal.....	199
9.5	Cálculo de los coeficientes de transferencia de materia.....	201

9.6	Lista del programa de cálculo DIPORL.....	203
9.7	Cálculo del punto de equilibrio correspondiente a los experimentos cinéticos.....	207
9.8	Cálculo de un experimento cinético.....	209
10.	BIBLIOGRAFIA.....	211

1. RESUMEN

Dada la escasez de datos fundamentales sobre el fenómeno de adsorción, el diseño de los aparatos, tanto de lecho fijo como de tanque agitado, en que se desarrollan operaciones basadas en el mismo, es todavía muy empírico. Casi siempre se realizan ensayos en escala de laboratorio y planta piloto con el sistema fluido-sólido de que se trata, y se extrapolan los resultados a la escala conveniente. Por otra parte hay que destacar la creciente importancia que están adquiriendo las operaciones de separación basadas en la adsorción, fundamentalmente en la descontaminación de efluentes industriales y en la potabilización de agua.

La investigación de que se da cuenta en esta memoria se enmarca dentro de la línea de investigación sobre adsorción, iniciada en el año 1969, en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Madrid. Con la presente investigación se pretende ampliar esta línea de investigación al estudio de la adsorción de disoluciones, con el fin de contribuir en lo posible a la determinación de los parámetros básicos para el citado diseño, concretamente las isothermas de equilibrio de adsorción y los coeficientes de difusión en el interior del adsorbente.

Para la obtención de las isothermas de equilibrio se puso a punto una técnica experimental consistente en una serie de matraces agitados, en los que se mantenían en contacto el adsorbente y la disolución durante el tiempo necesario para que el sistema alcanzara el equilibrio.

El sistema investigado fue el constituido por un carbón activo granular comercial, y disoluciones acuosas de fenol, a las temperaturas de 10, 24 y 40°C. Para cada una de estas temperaturas se obtuvieron las isothermas de equilibrio, y los datos experimentales de los mismos se ajustaron a las ecuaciones teóricas de Langmuir, Freundlich y Prausnitz. Se comprobó que la ecuación propuesta por Prausnitz, de tres parámetros, era la que mejor se ajustaba a los puntos experimentales, y que la capacidad de adsorción del carbón disminu-

ye al aumentar la temperatura.

Del estudio de las isotermas de equilibrio se comprueba que el fenol no cumple la regla de Traube de la adsorción, lo que demuestra que el mecanismo de adsorción del fenol sobre el carbón activo tiene lugar por medio de interacciones específicas entre el anillo aromático del fenol y la estructura grafitica de la superficie del adsorbente, nosiendo, pues, una adsorción puramente física.

Para la obtención de los coeficientes de difusión interna se realizaron experimentos en tanque agitado a cada una de las temperaturas elegidas. A fin de interpretar correctamente las curvas cinéticas experimentales (concentración en la fase líquida frente a tiempo), se planteó un modelo matemático formado por las ecuaciones de conservación de adsorbato y la correspondientes condiciones límite. Este modelo tiene solución analítica, aunque la complejidad de la misma, expresada por un sumatorio de infinitos términos que converge lentamente, y en el que interviene como parámetro el coeficiente de difusión interna, determinó que para su evaluación se hiciera necesario poner a punto un programa de cálculo. Dicho programa proporcionaba, para cada experimento, una familia de curvas teóricas concentración frente a tiempo, para diversos valores supuestos del coeficiente de difusión interna.

Por comparación de las curvas teóricas con la experimental, se determinó para cada experimento el coeficiente de difusión interna. Los elevados valores obtenidos para el mismo, ponen de manifiesto la importante contribución del fenómeno de difusión superficial, que hace que se alcancen valores del coeficiente de difusión interna de hasta diez veces el valor del coeficiente de difusión molecular del fenol en agua.

Se realizó un estudio de la variación del coeficiente de difusión interna con la concentración. En los experimentos a 25°C se observó que el valor del coeficiente de difusión interna disminuía apreciablemente a medida que aumentaba el grado de recubrimiento de la

superficie adsorbente. Los valores del coeficiente D_i obtenidos variaban desde $1,25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ hasta $2,10 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Para 40°C el valor de D_i variaba poco con el grado de recubrimiento del carbón, y los coeficientes de difusión obtenidos eran inferiores a los correspondientes a 25°C , excepto para la zona de elevados grados de recubrimiento. Para bajas concentraciones D_i tenía un valor medio de $2,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

La variación de los coeficientes de difusión con la temperatura, pone de manifiesto la existencia de diferencias en el mecanismo de adsorción del fenol a 25 y 40°C , que hacen que la migración superficial tenga más importancia a 25°C que a 40°C . Los valores del coeficiente de migración superficial D_s , calculados a partir de las pendientes de la isoterma de equilibrio, y suponiendo un valor de la tortuosidad de $2,5$ para la difusión en el líquido que llena los poros del adsorbente, se obtuvieron de la relación.

$$D_i = D + k D_s$$

Siendo D el coeficiente de difusión molecular libre y D_s el de migración superficial.

Para la zona de bajas concentraciones, los valores medios de D_s son de $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ para 25°C , y de $9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ para 40°C , y están de acuerdo con los ordenes de magnitud encontrados en la bibliografía para sistemas similares.

Los resultados obtenidos en este trabajo, tanto de equilibrio como de cinética, son útiles para el diseño de las instalaciones industriales de adsorción.

2. INTRODUCCION

2.1 DEFINICIÓN, IMPORTANCIA Y APLICACIONES DE LA ADSORCIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO.

La adsorción es un fenómeno superficial consistente en la retención de las moléculas de un fluido, constituyentes del denominado adsorbato, sobre una superficie en contacto con él, que constituye el adsorbente. En general se trata de un fenómeno dinámico en el que continuamente se produce el choque y retención de las moléculas del fluido sobre la superficie del adsorbente, y la liberación y retorno de dichas moléculas a la fase fluida. Es evidente que la permanencia de las moléculas sobre la superficie del adsorbente de termina, en promedio, una concentración superficial mayor que la correspondiente a la fase fluida. Aunque la superficie interfacial pueda ser cualquiera, es habitual que la denominación de adsorción se restrinja al caso de una superficie adsorbente sólida, y un fluido portador del adsorbente gas o líquido.

Este fenómeno de adsorción, dependiente de numerosas circunstancias y factores, como la naturaleza de la superficie adsorbente, la temperatura de las fases, la naturaleza y la energía cinética de las moléculas del adsorbato, etc, ha encontrado desde antiguo, y sigue encontrando, numerosas e importantes aplicaciones prácticas.

Aunque las propiedades adsorbentes de determinados sólidos, y en particular el carbón, se descubrieron hace más de tres mil años, sus primeras aplicaciones comerciales datan de 1780, cuando se emplea como decolorante en la industria de la caña de azúcar. Algo más tarde, en 1862, Inglaterra elabora un carbón que utiliza eficazmente para la purificación de agua potable (1).

En los últimos años, las aplicaciones industriales de la adsorción abarcan campos tan variados como la purificación y separación de gases industriales, la recuperación de disolventes valiosos, la recuperación de productos activos de fisión, la cromatografía de gases, la descontaminación de efluentes industriales, la obtención

de vacíos ultraelevados, etc. Refiriéndonos en concreto a los sistemas líquido sólido, de las variadas e importantes aplicaciones industriales de la adsorción podrían destacarse la recuperación de componentes cuyo valor es superior al de la disolución en que se encuentran, es decir, la separación de mezclas, y la cada vez más urgente descontaminación de líquidos, particularmente el agua.

La adsorción como proceso industrial de separación de mezclas, resulta competitiva con otros procesos de separación convencionales, como la destilación y la extracción con disolventes, a los cuales aventaja en numerosas ocasiones. Tal es el caso, por ejemplo, de las separaciones de parafinas lineales de keroseno, nafta y gas-oil (2); p-xileno de sus isómeros (3); fructosa de sus mezclas con dextrosa y otros polisacáridos; p-cresol o m-cresol de sus isómeros (4), etc. Para la separación de estas mezclas se suele utilizar como adsorbentes los denominados tamices moleculares, dada la elevada selectividad que manifiestan.

Respecto al problema de la purificación y descontaminación de líquidos, es el tratamiento de agua, por su alcance y magnitud, una de las aplicaciones clásicas más importantes de la adsorción en fase líquida. En efecto, el aumento en los últimos años de las necesidades de abastecimiento de agua para la industria y el progresivo deterioro de los recursos hidráulicos, ha obligado a desarrollar nuevas técnicas de depuración de agua, bien sea con vistas a su reutilización o bien para su vertido en corrientes superficiales sin riesgo de contaminación (5-6).

El tratamiento de agua con adsorbentes adecuados, es uno de los procesos de refinado o acabado más importantes para la eliminación de contaminantes orgánicos, ya que permite obtener aguas con concentraciones prácticamente nulas de los compuestos que se desea eliminar. Se ha empleado con éxito en el tratamiento de efluentes de industrias textiles y petroquímicas (7), así como en la eliminación de compuestos fenólicos que resultan contaminantes incluso a concentraciones muy pequeñas (8-12). También ha sido utilizado con

muy buenos resultados en la eliminación de pesticidas clorados tales como el DDT, Aldrin, Lindano, etc, (13), y en el filtrado de aguas procedentes de plantas nucleares (14).

Aparte de los procesos de descontaminación de aguas residuales, existen, como ya se ha indicado, otros procesos de purificación en los que se utiliza satisfactoriamente la adsorción. Entre ellos se pueden destacar la adsorción sobre carbón activo de las sustancias coloreadas presentes en las disoluciones de azúcar, con el fin de purificar éstas y facilitar la cristalización del azúcar; la purificación de productos del sector de la alimentación (15); la eliminación de compuestos de azufre de los combustibles de aviación, utilizando como adsorbentes tamices moleculares; el secado y la purificación de productos de la industria petroquímica, también mediante tamices moleculares (16), etc.

Desgraciadamente, a pesar de la importancia y creciente interés de los procesos industriales basados en la adsorción, el diseño de los adsorbedores industriales, tanto de lecho fijo como de tanque agitado, continúa siendo totalmente empírico, pues tal diseño se lleva siempre a cabo a partir de datos experimentales de laboratorio o planta piloto (17-20).

Desde 1968 se viene desarrollando en nuestro Departamento un programa de investigación sobre adsorción de gases, que ha conducido a una técnica original para la determinación de isothermas de adsorción y de coeficientes de difusión de gases en el interior de sólidos porosos (21-25), y que ha permitido adquirir la experiencia suficiente para abordar el problema de la adsorción en fase líquida con toda generalidad, con vistas a determinar los parámetros básicos de diseño de los aparatos industriales de adsorción.

2.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS ADSORBENTES INDUSTRIALES

Básicamente los adsorbentes industriales utilizados en procesos de adsorción, se pueden clasificar en tres grandes grupos: carbones activos, resinas y tamices moleculares. A continuación se describen brevemente las características de los mismos.

a) El carbón activo es una forma amorfa de carbón, en el que se ha desarrollado durante su fabricación y activación, un alto grado de porosidad y una elevada superficie específica. Con los trabajos de Ostrenjko en 1900 (26), comienza la reciente historia de la producción comercial de carbones activos, que cobra extraordinario auge durante la Primera Guerra Mundial, debido a la necesidad de confeccionar caretas antiguas para la protección contra los tóxicos, particularmente el cloro, utilizado con fines bélicos. La publicidad conseguida durante la guerra, sirvió para que se abriesen nuevos mercados dirigidos hacia la utilización pacífica del producto.

Desde las primeras patentes de Ostrenjko hasta nuestros días, se han desarrollado innumerables procesos de fabricación de carbones activos, existiendo centenares de marcas comerciales de los mismos, con características y propiedades específicas. El nombre "carbón activo", no corresponde pues a una entidad química única, sino más bien a un extenso grupo de sustancias de propiedades variables, que se diferencian fundamentalmente de su superficie específica, su capacidad adsorptiva y sus propiedades catalíticas.

Existen centenares de patentes para la fabricación de carbones activos, dependiendo de las materias primas utilizadas (carbones bituminosos, carbón de leña, cascara de almendra, coco, turba, madera, etc) y de los métodos empleados para la activación del carbón que suelen ser uno de los dos siguientes (15,27).

a) Activación a bajas temperaturas; consistente en una deshidratación química y en la tostación del material carbonaceo. Las temperaturas de trabajo oscilan entre los 200 y 650 °C, y la deshidratación se suele llevar a cabo en la mayoría de los

casos mediante ácido fosfórico, cloruro de zinc y ácido sulfúrico, en este tipo de activación, la porosidad desarrollada en el carbón es debida a la acción de los agentes de deshidratación sobre la estructura celulósica del material de partida, o por la acción de los gases oxidantes generados en el proceso.

b) Activación a altas temperaturas; consistentes en la oxidación del material carbonaceo de partida, previamente sometido a tostación. En estos procesos, las temperaturas de trabajo suelen estar comprendidas entre los 800 y 950 °C, y la estructura porosa del carbón se consigue por oxidación controlada del mismo.

Las propiedades de un carbón activo, dependerán en última instancia del material de partida elegido, de las condiciones de carbonización, y del sistema de activación empleado. No es por lo tanto de extrañar la existencia de innumerables carbones activos en el mercado, lo que dificulta la elección de un determinado carbón para el proceso en el que se desee emplear. Para una descripción más detallada de los procesos de fabricación del carbón activo y de sus aplicaciones industriales, puede consultarse la excelente obra de J.W. Hassler (15).

En general, la mayoría de los carbones activos comerciales tienen superficies específicas comprendidas entre los 500 y 1.300 m²/g (determinados por el método B.E.T.). La porosidad total, expresada en cm³ de poros/g, se encuentra comprendida entre 0,5 y 3. Las granulometrías suelen ser muy variadas, llegando hasta diámetros de 5 mm. y los costes aproximados actuales del mercado entre las 200 y 300 pts/kg. (27,28).

b) En general, la mayor parte de los tamices moleculares utilizados por la adsorción se emplean en procesos de separación de disoluciones o mezclas no acuosas, dado el carácter hidrófilo de los mismos. Las características más interesantes de los tamices moleculares es su estructura cristalina, lo que determina que, en con-

traste con los carbones activos no exista una distribución de poros sino que el diámetro de poro esté perfectamente determinado. Dado su carácter hidrófilo, han sido utilizados en procesos de secado de gases y líquidos industriales. Algunos de los más frecuentes son los tamices moleculares 3A y 4A, que adsorben moléculas con un diámetro efectivo inferior a 3 y 4 Å respectivamente y los del tipo 5A, 10X y 13X, utilizados en procesos de separación como los mencionados en el apartado anterior, y que poseen diámetros de poro comprendidos entre los 5 y 10 Å (16). Introducidos en el mercado inicialmente como adsorbentes, en la actualidad tienen otras muchas aplicaciones en el campo de la catálisis heterogénea.

Recientemente -1978- la compañía Unión Carbide ha desarrollado un nuevo tipo de tamiz molecular hidrófobo, conocido con el nombre de "Silicalita", que resulta especialmente útil en la adsorción de moléculas orgánicas de tamaños relativamente pequeños, en disoluciones acuosas (29,30). Aunque no existe aún información bibliográfica sobre el empleo de la silicalita en procesos de depuración de agua, es de esperar su rápida difusión en tales procesos, debido a que presenta facilidades de regeneración que no ofrecen los carbones activos.

c) Las resinas, en la adsorción en fase líquida, tienen un campo de aplicación mucho más restringido que el carbón activo a los tamices moleculares. Su empleo está sin embargo bastante extendido en procesos de intercambio iónico. Las resinas de adsorción existentes actualmente en el mercado son las amberlitas, en concreto las denominadas XAD-1, XAD-2, XAD-4, XAD-7 y XAD-8. La naturaleza química de estos adsorbentes está formada básicamente de poliestireno y éster acrílico. Sus superficies específicas oscilan entre 100 y 750 m²/g, y tienen diámetros medios de poro de entre 5 y 50 Å. La más utilizada en depuración de agua suele ser la amberlita XAD-4, con un diámetro de partícula de 0,35 mm, 750 m²/g de superficie específica, y un diámetro medio de poro de 50 Å (31).

2.3 TECNOLOGIA DE LOS PROCESOS DE ADSORCION

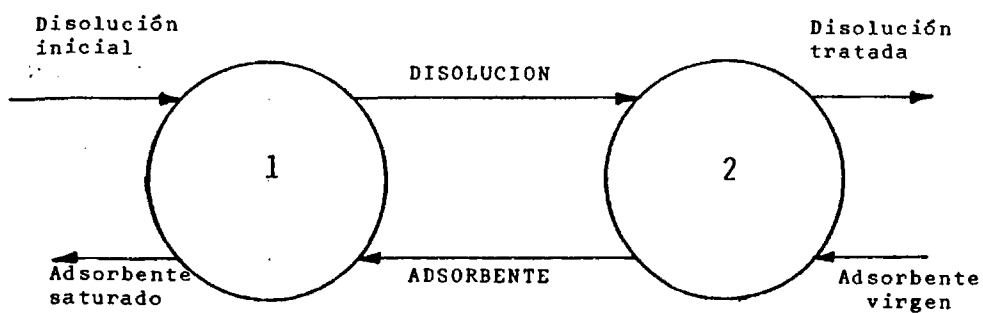
Los dispositivos industriales utilizados para llevar a cabo el proceso de adsorción son muy numerosos (32-34), siendo función del tipo de proceso industrial en que se usan, y de la naturaleza y características de los adsorbentes y adsorbatos en juego. A continuación se describen brevemente algunas de las técnicas más habituales en los procesos de purificación y depuración.

Si los diámetros medios de las partículas adsorbentes son muy pequeños (carbón activo en polvo, p. ej.), la operación se suele llevar a cabo en tanque agitado. El sistema más sencillo para efectuar el proceso, consta de un tanque agitado, en donde se mantienen en contacto la disolución (uno o más de cuyos componentes se desea adsorber), con el adsorbente. Generalmente se utiliza calefacción mediante vapor para aumentar la velocidad del proceso. Los tiempos de contacto utilizados normalmente, oscilan entre los 20 y 30 minutos. Una vez alcanzado el equilibrio, se separa mediante filtración la disolución del adsorbente. Cuando se utiliza carbón, la regeneración suele llevarse a cabo térmicamente, aunque no suele ser total dadas las inevitables pérdidas de carbón que siempre se producen (35).

Existen diversos sistemas que permiten llevar a cabo la operación en continuo. Así por ejemplo, en la figura 2.1 se muestra el diagrama de flujo de un sistema de tratamiento en continuo en el que se efectúa la adsorción en contracorriente mediante la utilización de dos sistemas mezclador-separador.

La disolución a tratar se pone en contacto en el tanque 1 con el adsorbente, procedente del tanque agitado 2, por lo que ya presenta un determinado grado de saturación. Una vez alcanzado el equilibrio en el tanque 1, la disolución pasa al tanque 2, donde se pone en contacto con adsorbente virgen, que completa el proceso de eliminación del adsorbato.

a) Esquema de funcionamiento en contracorriente



b) Disposición de los tanques

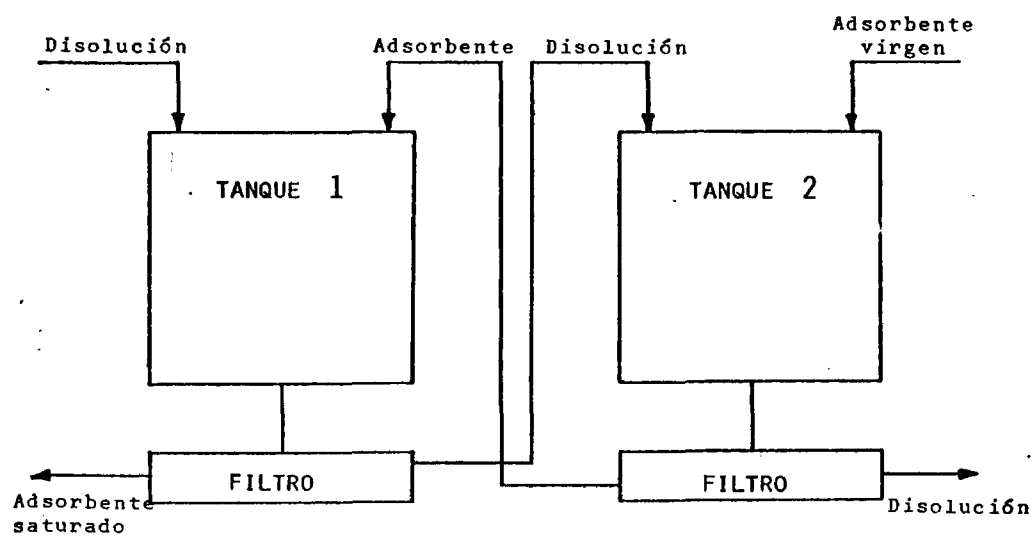


FIGURA 2.1 ADSORCION EN CONTRACORRIENTE CON DOS SISTEMAS
MEZCLADOR-SEPARADOR

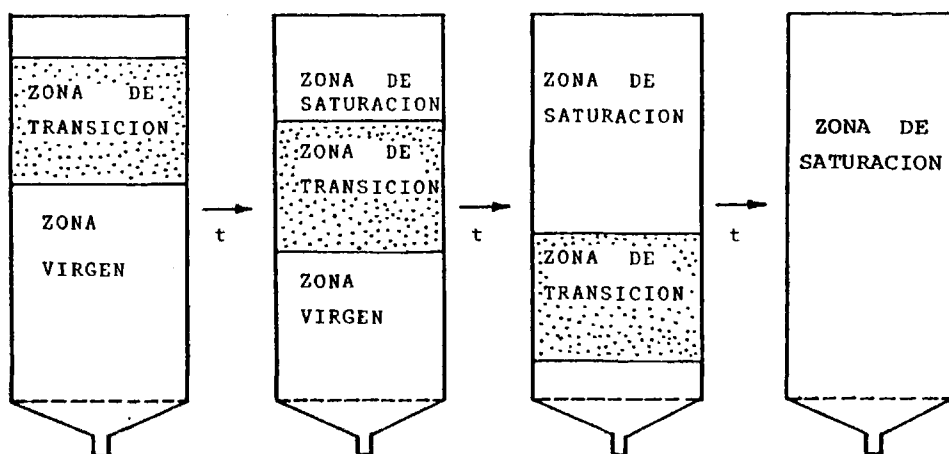
Existen otros sistemas que utilizan el tanque agitado, tanto en operaciones continuas como discontinuas. En cualquier caso, el tiempo de contacto, definido como el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, es una importante variable de diseño. Generalmente suele calcularse a partir de resultados obtenidos en experimentos de laboratorio o de planta piloto para cada caso concreto.

Cuando el adsorbente es de tipo granular resulta más eficiente hacer pasar la disolución a través de un lecho fijo de adsorbente. Un ejemplo de lo que ocurre en una columna de adsorción se muestra en la figura 2.2. El lecho se va saturando de adsorbato, pero debido a la existencia de resistencias que retardan la transferencia desde el seno del líquido a los centros activos del adsorbente, existe una zona de transición que separa la zona de saturación de la zona virgen. En esta zona de transición el perfil de concentraciones tiene forma de S. A medida que progresa la adsorción, la zona de transición se traslada a lo largo del lecho hasta alcanzar su extremo, instante a partir del cual la disolución de salida contendrá cantidades crecientes de adsorbato. El tiempo transcurrido hasta alcanzar este momento, desde el principio de la operación, se conoce como tiempo de rotura del lecho, y es una importante variable de diseño. El perfil de la curva de rotura del lecho, dependerá en última instancia de las resistencias implicadas en el fenómeno global de transporte del adsorbato a los centros activos del adsorbente.

El tipo de dispositivo más recomendable para el proceso de separación por adsorción, dependerá en gran parte de la forma de la curva de rotura, pudiendo utilizarse según los casos una columna única, múltiples columnas en serie o en paralelo, etc.

A modo de ejemplo, en la figura 2.3 se muestra un sistema de columnas en serie, en el cual, el efluente de cada columna, constituye la alimentación de la siguiente. Cuando la primera columna de la serie (A) alcanza la saturación, se separa del sistema para su regeneración, y se coloca una columna con adsorbente virgen al final de la serie, pasando a ser la segunda columna (B) la primera de la serie.

a) Evolución de las distintas zonas del lecho fijo.



b) Curva de rotura

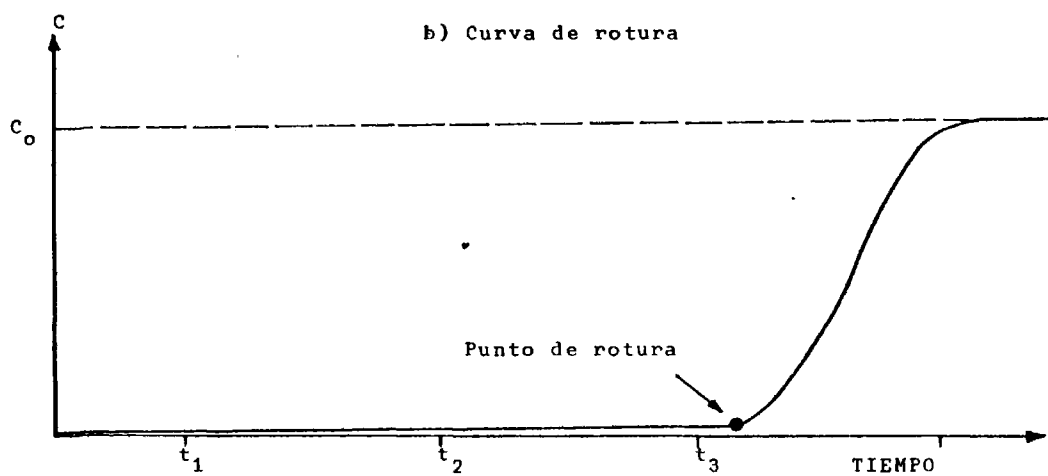


FIGURA 2.2 LECHO FIJO DE ADSORCION

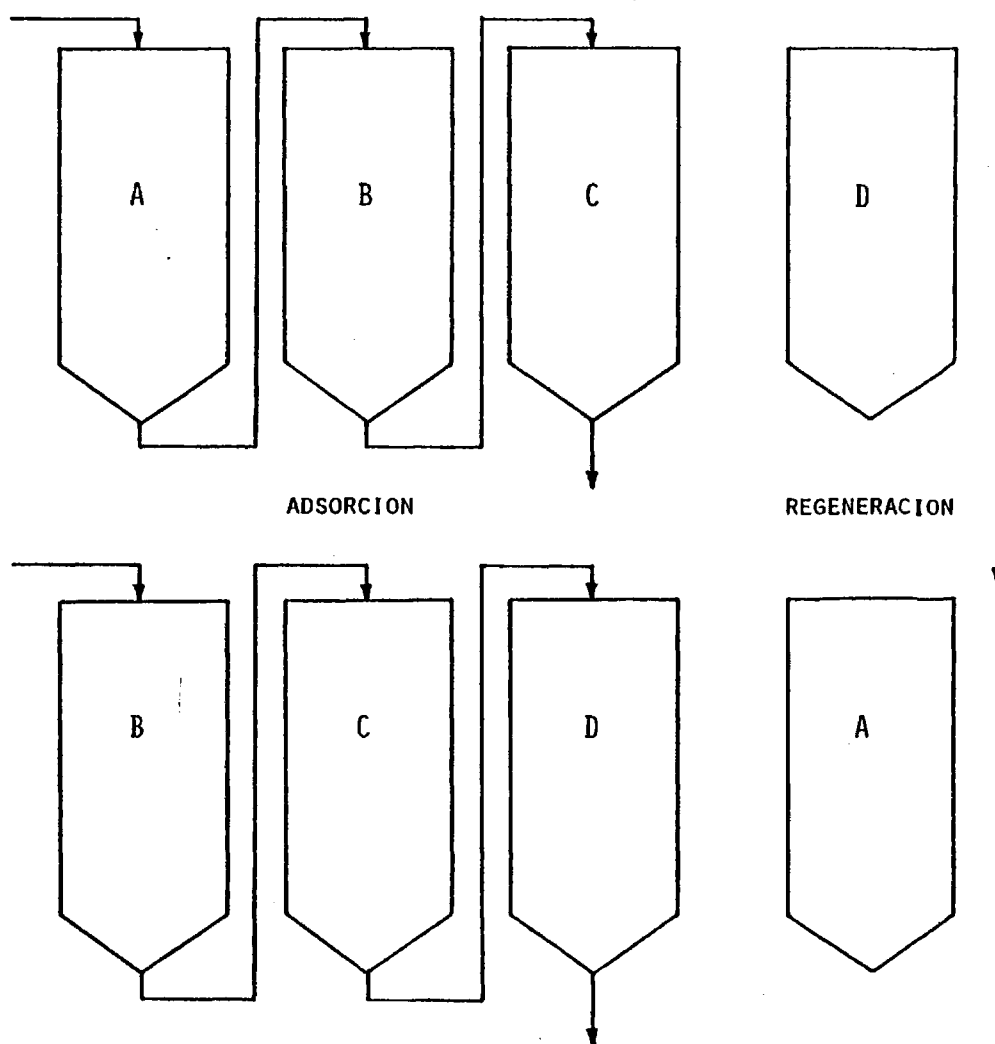


FIGURA 2.3 LECHOS FIJOS EN SERIE

Otro sistema también utilizado para llevar a cabo el proceso de adsorción es el de lecho móvil pulsante, en el cual el lecho de carbón se desplaza en sentido opuesto al del flujo del líquido. La dissolución circula hacia la parte superior de la columna, mientras que el carbón ya saturado se extrae para su regeneración desde el fondo de la columna, y una cantidad igual de carbón se introduce en la parte superior de la columna. Esto equivale a separar la columna inicial en un sistema de columnas en serie. Los lechos Pulsantes pueden operar de forma continua o discontinua. Cuando la operación es en continuo, constantemente se está retirando carbón desde el fondo de la columna. En un régimen de operación discontinua, se retira carbón de la columna a intervalos determinados de tiempo, que suelen ser de aproximadamente ocho horas.

En la obra ya citada de Hassler (15), se describen detalladamente diversos sistemas de operación para la purificación o depuración de líquidos. Cuando se trata de procesos de separación, frecuentemente se utilizan dispositivos más sofisticados, como por ejemplo en los procesos Parex (separación de paraxileno) (3), o Molex (separación de n-parafinas de naftas kerosenos y gas-oil) (2).

2.4 TRATAMIENTO TEÓRICO DEL FENÓMENO DE LA ADSORCIÓN

Para estudiar el fenómeno de la adsorción con toda generalidad y el mayor rigor posible, habrá que considerar individualmente las diferentes etapas que tienen lugar, desde el momento en el que las moléculas del adsorbato se encuentran en el seno de la disolución, hasta que quedan retenidas en los centros activos de la superficie del adsorbente. Se pueden considerar por tanto las siguientes etapas en serie:

- a) Transporte de la sustancia a adsorber desde el seno de la fase líquida hasta la superficie exterior de las partículas de adsorbente, caracterizado por un determinado coeficiente de transferencia de materia.
- b) Transporte del adsorbato en el interior de la estructura porosa del adsorbente desde las bocas de los poros, hasta los centros activos donde tiene lugar la adsorción, lo cual implica el conocimiento de los coeficientes de difusión interna que intervienen en el proceso.
- c) Fijación o adsorción propiamente dicha de las moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, lo que implica el estudio de las relaciones físico químicas entre el adsorbato y el adsorbente, cuyo conocimiento debe proporcionar datos sobre las energías intercambiadas en el proceso (calores de adsorción), relaciones de equilibrio y velocidades de la adsorción propiamente dicha.

A continuación se estudian con cierto detalle cada uno de estos aspectos, empezando por el último por convenir así a nuestro tratamiento.

2.4.1 ASPECTO FÍSICO-QUÍMICOS. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Como ya se ha dicho, la adsorción es un fenómeno superficial que

tiene lugar en la interfase líquido-sólido, consistente en la retención de las moléculas del adsorbato sobre la superficie del adsorbente. Las moléculas del adsorbato se fijan sobre la superficie del adsorbente, debido a diversas fuerzas atractivas, resultantes fundamentalmente de la asimetría de todas las fuerzas que intervienen en la interfases.

Las distintas fuerzas o enlaces que se producen entre el adsorbente y las moléculas de adsorbato, han dado lugar a una clasificación clásica de los fenómenos de adsorción, en dos tipos diferentes: adsorción física y adsorción química (36-38).

Como se sabe, en la adsorción física, las fuerzas entre el adsorbato y el adsorbente, son de naturaleza física (interacciones de tipo culombico, fuerzas de Van der Waals, etc); los calores de adsorción son pequeños, del orden del calor latente de vaporización o sublimación del adsorbato, es decir, de unas 5 a 10 kcal/mol, y las energías de activación son también pequeñas, del orden de 1 kcal/mol. Por otra parte, la cantidad adsorbida no se limita a la formación de una capa monomolecular en la superficie adsorbente, pudiéndose presentar fenómenos de multicapa. Se suele admitir generalmente, que la velocidad de la adsorción propiamente dicha es instantánea, y que el proceso es totalmente irreversible.

En la adsorción química, sin embargo, las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente implican un cierto grado de reacción química, y por lo tanto una especificidad entre los grupos funcionales del adsorbato y del adsorbente. Estas reacciones pueden ser activadas o no activadas, y su velocidad rápida en algunos sistemas, mientras que en otros son necesarios tiempos apreciables para alcanzar el equilibrio. Se ha sugerido que en determinadas reacciones de adsorción pueda existir una etapa irreversible. El intervalo de entalpías de adsorción varía aproximadamente desde 2 kcal/mol hasta 100 kcal/mol. El hecho de que se forme un verdadero enlace químico entre adsorbato y adsorbente, impide que se presenten fenómenos de multicapa. En el apartado 2.5 se estudiarán con más deta-

lle las interacciones específicas que se presentan en la adsorción de compuestos fenólicos sobre carbón activo.

Para unas condiciones determinadas de presión y temperaturas, a medida que progresa la adsorción de moléculas de soluto sobre el sólido, la concentración de la fase fluida disminuye, y la correspondiente a la fase sólida aumenta, haciéndose cada vez menor la velocidad con que transcurre el proceso. Para un contacto suficientemente prolongado, la fuerza impulsora que determina la transferencia de materia se anula, alcanzándose el estado de equilibrio. En estas condiciones, existirá una relación entre la cantidad de adsorbato retenida en la fase sólida y la concentración en la fase líquida. El conjunto de valores que puede tomar esta relación, se conoce como isoterma de adsorción, para el sistema líquido sólido de que se trate.

Giles, Mac Ewan, Nakhua y Smith (39), han dado una clasificación exhaustiva de los diferentes tipos de isothermas, para gran cantidad de sistemas líquido sólido. Establecen cuatro tipos de isothermas, de acuerdo con la porción inicial de la curva de equilibrio (concentración en la fase líquida frente a concentración de adsorbato en la fase sólida):

- I) Isotermas S, indicativas de una orientación vertical de las adsorbidas en la superficie del sólido. La forma de la curva es convexa respecto al eje de abscisas, mostrando un rápido aumento de la capacidad de adsorción al aumentar la concentración de adsorbato en la fase líquida.
- II) Isotermas L (Langmuir), es el tipo más común de los cuatro. Tiene forma cóncava respecto al eje de abscisas. A medida que aumenta la concentración de adsorbato en la fase líquida la capacidad de adsorción del sólido crece más lentamente.
- III) Isotermas C, de forma lineal, se presentan cuando el so

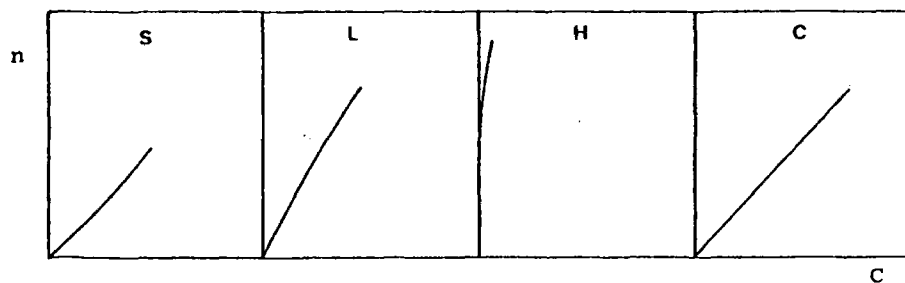


FIGURA 2.4 : Clasificación de isothermas de Giles.

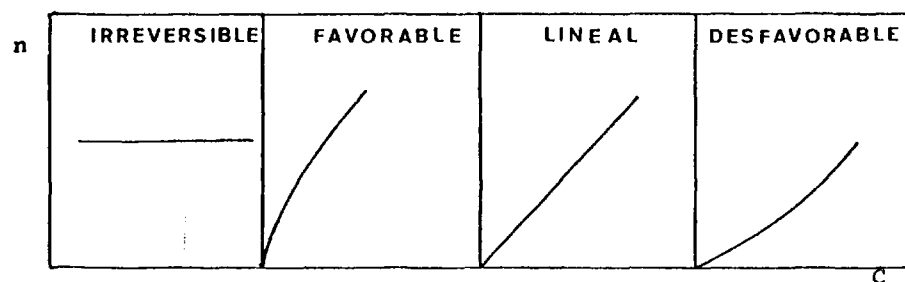


FIGURA 2.5 : Clasificación de isothermas desde un punto de vista práctico.

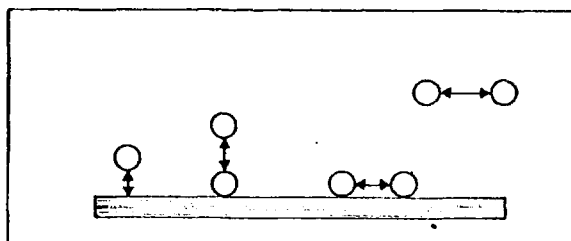


FIGURA 2.6 : Interacciones moleculares en un sistema adsorbato-adsorbente.

luto penetró en el interior del sólido más rápidamente que el disolvente, creciendo la capacidad de adsorción del adsorbente de modo constante con la concentración en la fase líquida.

IV) isoterma H, (alta afinidad), presentan elevados valores de la capacidad de adsorción, incluso para pequeñas concentraciones en fase líquida.

Estos cuatro tipos generales de isoterma están representados en la figura 2.4. A su vez, se dividen en subgrupos, según la parte final de la curva.

Desde este punto de vista práctico, se pueden considerar cuatro tipos idealizados de isotermas, a las que se ajustan bastante bien la mayoría de los sistemas adsorbato-adsorbente de interés (40). Estos cuatro tipos se hallan representados en la figura 2.5.

Las isotermas de equilibrio irreversible son aquellas en las que la capacidad de adsorción del sólido no varía con la concentración en la fase líquida. El equilibrio favorable implica que el adsorbente presenta capacidades de adsorción grandes para pequeñas concentraciones de soluto en la fase líquida. El equilibrio desfavorable se presenta en el caso contrario, es decir, cuando el adsorbente tiene capacidades de adsorción pequeñas para concentraciones reducidas en la fase líquida. Por último, el equilibrio lineal es aquel en el que existe una relación lineal entre la capacidad de adsorción y la concentración en la fase líquida.

De las diversas ecuaciones teóricas encontradas en la bibliografía, que tratan de describir el equilibrio de adsorción en sistemas líquido sólido, pueden destacarse como más interesantes las clásicas ecuaciones propuestas por Langmuir (41) y Freundlich (42), y la más recientemente propuesta por Prausnitz (43), que se expresan de la forma siguiente.

Ecuación de Freundlich: $n = b \cdot c^{1/e}$ (2.1)

Ecuación de Langmuir: $\theta = \frac{K/K' C}{1 + K/K' C}$ (2.2)

Ecuación de Prausnitz: $1/n = \frac{1}{a} + \frac{1}{b c^{1/e}}$ (2.3)

En estas expresiones se relaciona la concentración de equilibrio la fase líquida, c , con la concentración de equilibrio en la fase sólida, n , o con la fracción de superficie de adsorbente cubierta por el adsorbato, θ , mediante una serie de parámetros que tienen el siguiente significado físico:

b .- parámetro función que la naturaleza del sistema adsorbente adsorbato, y de la superficie específica del sólido.

θ .- parámetro función del tipo de adsorbato y que expresa la magnitud de las interacciones entre las moléculas del mismo fijadas en la superficie del adsorbente.

k .- constante de la velocidad de adsorción de las moléculas del adsorbato, (fracción de moléculas de adsorbato que chocan y son retenidas sobre la superficie del adsorbente).

k' .- constante de la velocidad de desorción de las moléculas del adsorbato, (fracción de moléculas que se desorben cuando se ha formado la monocapa, por unidad de tiempo).

a .- parámetro que expresa la interacción entre una

moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente a dilución infinita.

A continuación se describen brevemente las características más interesantes de estas ecuaciones.

Freundlich, en 1923, propuso la expresión (2.1) suponiendo que la superficie de adsorción era heterogenea, que podrían existir diversas interacciones entre las moléculas de adsorbato, y que también podrían formarse varias capas de moléculas sobre la superficie del adsorbente (figura 2.6).

Si el valor de parámetro e es mayor que la unidad, las fuerzas interactivas son repulsivas, y si es menor que la unidad, dichas fuerzas son atractivas. El parámetro b representa la fracción de superficie específica por mol de adsorbato ($A/S N_A$).

La ecuación de Langmuir parte de las suposiciones de que la superficie del adsorbente es homogénea, y todos los centros activos tienen la misma actividad. Supone también que no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas, y que un centro activo del sólido puede retener una molécula de adsorbato. El parámetro θ de la ecuación de Langmuir está relacionado con la concentración del adsorbato en el sólido mediante la superficie específica del adsorbente, según la expresión:

$$n = \frac{\theta A}{S N_A} \quad (2.4)$$

siendo:

A = área específica del adsorbente

N_A = número de Avogadro.

S = Superficie que ocupa una molécula de adsorbato en el sólido.

Finalmente, en 1972, Radke y Prausnitz propusieron una nueva ecuación

ción para el cálculo de la cantidad de soluto adsorbida, en sistemas líquido-sólido, que reúne las siguientes características:

- 1.- Es válida para toda clase de superficies.
- 2.- Introduce tres parámetros, en vez de dos como en las ecuaciones de Freundlich y Langmuir, para poder tener en cuenta las interacciones de las moléculas a dilución infinita y la superficie del adsorbente.
- 3.- Es en realidad una combinación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.

Esta ecuación, particularizada para algunos casos concretos, se reduce a otras expresiones conocidas más sencillas. Así, para concentraciones reducidas la ecuación (2.3) se reduce a:

$$n = a c \quad (2.5)$$

Se puede observar que el parámetro e es la unidad, lo que indica que a dilución infinita no existen interacciones entre las moléculas de adsorbato retenidas en la superficie del adsorbente. Esta ecuación es conocida como la Ley de Henry de la adsorción.

Para concentraciones elevadas, de la ecuación (2.3) se deduce:

$$n = b c^{1/e} \quad (2.6)$$

expresión que coincide con la ecuación de Freundlich (2.1). Y finalmente, cuando $1/e = 0$ se obtiene:

$$n = \frac{a c}{1 + (a/b)c} \quad (2.7) \quad "$$

que coincide con la ecuación de Langmuir.

Prausnitz intentó además una generalización de las isothermas de e-

quilibrio basándose en la teoría de los estados correspondientes, que permite el cálculo teórico del parámetro a de la ecuación (2.3).

2.4.2 MECANISMO DEL PROCESO

Antes de que las moléculas de adsorbato esten en situación de entrar en contacto con los centros activos del adsorbente, en los cuales quedan retenidos según se vió en el apartado anterior, las moléculas recorren un camino en el que pueden distinguirse, como ya se indicó, dos etapas claramente diferenciadas: la transferencia del adsorbato desde el seno de la disolución hasta la superficie exterior de las partículas del adsorbente, y su posterior difusión en el interior de la estructura porosa del mismo.

a) Transferencia de materia externa.

La transferencia de materia desde el seno de un líquido hasta la superficie de las partículas en un tanque, es un fenómeno de interés para muchos procesos de importancia industrial, por lo que no es de extrañar que exista abundante bibliografía sobre el tema. Prácticamente en todos los casos, el fenómeno se caracteriza y describe mediante un coeficiente de transferencia de materia, K_L , que es una función de las variables del sistema.

En numerosos estudios de adsorción de líquidos, se ha puesto de manifiesto que la resistencia externa a la transferencia de materia, puede llegar a eliminarse utilizando condiciones de agitación adecuadas.

Recientemente, en una investigación de este Departamento llevada a cabo en una instalación experimental similar a la utilizada en este trabajo, se obtuvo una correlación general para el cálculo de K_L , aplicable a sistemas sólido-líquido en tanques cilíndricos y esféricos

(44). Dicha correlación tiene la expresión:

(2.8)

$$\frac{d K_L}{D} = 1,71 \left[\frac{N T^2 \rho_L}{\mu} \right]^{0,63} \left[\frac{\mu}{D} \right]^{1/3} \left[\frac{d}{H} \right]^{0,104}$$

para $R_{ei} \geq 24000$

(2.9)

$$\frac{d K_L}{D} = 66,5 \left[\frac{N T^2 \rho_L}{\mu} \right]^{0,27} \left[\frac{\mu}{D} \right]^{1/3} \left[\frac{d}{H} \right]^{0,104}$$

para $R_{ei} \leq 24000$

El número de Reynolds crítico $R_{ei} = 24000$ se alcanza cuando las partículas sólidas están totalmente suspendidas en el seno del líquido.

Las variables tenidas en cuenta en las correlaciones (2.8) y (2.9) son:

d = diámetro del tanque

T = diámetro del agitador

H = altura del líquido en el tanque

N = velocidad de agitación

ρ_L = densidad del líquido

D = difusividad

μ = viscosidad

R_{ei} = Número de Reynolds modificado $\left(\frac{N T^2 \rho_L}{\mu} \right)$

b) Difusión en el interior de los poros

Como ya se indicó anteriormente, la adsorción propiamente

dicha del adsorbato sobre la superficie del adsorbente. puede considerarse instantánea si el fenómeno es claramente de adsorción física. Por otro lado, cuando se emplean condiciones adecuadas de agitación, la transferencia externa puede considerarse despreciable en el fenómeno global. Así pues, de las tres etapas del proceso global, es la difusión en el interior de los poros del adsorbente, la etapa controlante del fenómeno. No es pues de extrañar que la mayoría de las investigaciones realizadas sobre la cinética de adsorción, se centren en esta etapa de difusión interna.

La transferencia del adsorbato en los poros del adsorbente, es un fenómeno de difusión cuya interpretación no es todavía suficientemente clara, debido a la concurrencia y competencia de diferentes mecanismos simultáneos durante la difusión del adsorbato (36,45).

Una interpretación correcta de estos mecanismos se hace imprescindible para el diseño de los adsorbedores industriales, a la hora de predecir las curvas de rotura cuando se trata de lechos de adsorción, o los tiempos de residencia en operaciones en tanque agitado.

El problema de la difusión de líquidos en sólidos porosos no se presenta únicamente durante la operación de adsorción, sino que es también de importancia en el campo de la catálisis heterogénea, en la predicción de la difusión simultánea y en la identificación de los posibles regímenes de reacción. Si el efecto de los diversos mecanismos que actúan (difusión libre, difusión Knudsen y migración superficial), pudieran ser descritos matemáticamente, el diseño de nuevos catalizadores, en términos de tamaño y distribución de poros, se vería extraordinariamente simplificado. También en el estudio de operaciones de intercambio iónico se plantea un proble-

ma similar, en la determinación del mecanismo de contradifusión de los iones intercambiados.

Son abundantes los trabajos de investigación realizados en los últimos años, que tratan de dar una interpretación correcta del fenómeno. Algunos autores (46) han tratado de reducir el problema, asimilándolo a una transferencia a través de dos resistencias en serie, que expresan del siguiente modo:

$$\frac{dn}{dt} = K_L \quad S (c - c_i) = K_S \quad S (n - n_i) \quad (2.11)$$

siendo:

- S = Superficie interfacial
- K_L = el indicado coeficiente de transferencia
- K_S = coeficiente de transferencia de materia en el interior del sólido.

El subíndice i indica las condiciones en la interfase, es decir, en las bocas de los poros de la superficie externa. No obstante, Spahn y Schlunder (47,48), en investigaciones realizadas sobre una amplia gama de compuestos orgánicos, llegaron a la conclusión de que el empleo de un coeficiente de difusión constante no era adecuado para la descripción del fenómeno de transferencia en el interior del adsorbente.

Normalmente, el proceso se caracteriza mediante el empleo de un coeficiente de difusión global D_i , que engloba los diversos mecanismos por los que se produce la difusión interna, no disponiéndose en general de correlaciones para su evaluación, ni de medidas específicas del mismo, debido a la complejidad que supone la superposición de los mecanismos citados, difusión

molecular, difusión Knudsen y migración superficial.

2.4.3 CONTRIBUCION DE LA MIGRACION SUPERFICIAL

Existen dos modelos que intentan describir la difusión en el interior de las partículas (49): el "modelo de difusión en un sólido homogéneo" y el "modelo de difusión en los poros".

El modelo de difusión en un sólido homogéneo describe el proceso como si la adsorción ocurriese en la superficie exterior de las partículas, seguida de la difusión del adsorbato en el estado adsorbido. Aunque se supone que el sólido es homogéneo, esto no excluye el empleo de este modelo para partículas de adsorbente que de hecho posean una naturaleza porosa. Lo más destacable de este modelo es que no trata de relacionar el fenómeno de transferencia con la estructura del adsorbente, en términos de área específica y distribución de tamaño de poros.

El modelo de difusión en los poros es más real que el anterior, por considerar a las partículas como consistentes en una fase sólida con poros muy pequeños, a través de los cuales tiene lugar la difusión del adsorbato. Muchos investigadores consideran que el adsorbato se difunde en el interior de los poros por un doble mecanismo. Por un lado, las moléculas de adsorbato se difunden en el líquido que llena los poros, y paralelamente, las moléculas ya adsorbidas emigran desde unas posiciones del adsorbato a otras, mecanismo conocido como migración o difusión superficial.

Desde un punto de vista físico, los dos modelos difieren notablemente. En el modelo de sólido homogéneo, aunque el adsorbente puede ser poroso, no existen huecos para el adsorbato, ya que éste se difunde en estado ya adsorbido. El proceso global se puede imaginar como una adsorción en la superficie externa, seguida de una penetración del adsorbato en fase adsorbida. Sin embargo, en el

modelo de difusión en los poros, la desorción tiene lugar en toda la superficie del adsorbente (externa o interna), en las paredes de los poros del sólido. A pesar de las diferencias existentes entre ambos modelos, para determinadas condiciones y sistemas los dos pueden conducir a resultados similares (49).

Una revisión de la bibliografía existente sobre el tema, muestra que el modelo de difusión en un sólido homogéneo ha sido mucho menos utilizado que el de difusión en los poros, debido fundamentalmente a que se aleja bastante de la realidad física del fenómeno. Lo han utilizado en sus investigaciones Rosen (50,51), Eagle y Scott (52), Colwell y Dranoff (53), Miller y Clump (54), Dryden y Kay (55), Morton y Murill (56), Smith (57), Tien y Thodos (58,59), Konis y Dranoff (60), etc.

En la tabla 2.1 se indican las características más destacables de las investigaciones que utilizan el modelo de difusión de los poros. En estas investigaciones, el objetivo es la determinación del coeficiente de difusión efectivo que gobierna el fenómeno de difusión en los poros. Los resultados obtenidos son en ocasiones contradictorias, ya que mientras algunos autores obtienen valores del coeficiente D_i superiores al de difusión molecular D_M (12,67-70,72), en otros casos los valores del D_i obtenidos son inferiores o muy próximos al coeficiente de difusión molecular (47,62,66,74,76).

El complejo mecanismo de transferencia del adsorbato en el adsorbente se suele simplificar a menudo asumiendo que la transferencia está gobernada por dos mecanismos:

- a) Difusión de las superficies en el líquido que llena los poros, caracterizada por un coeficiente de difusión D .
- b) Migración superficial de las moléculas ya adsorbidas, caracterizada por un coeficiente de migración superficial D_s .

TABLA 2.1	FORMA DE LAS PARTICULAS	INSTALACION	MIGRACION SUPERFICIAL	ISOTERMA	TRATAMIENTO MATEMATICO
Wilson (61)	cilíndricas	tanque	NO	lineal	analítico
Edeskuty, Amundson (62)	cilíndricas	tanque	NO	lineal	analítico
Edeskuty, Amundson (63)	esféricas	tanque	NO	lineal	analítico
Weber, Rumer (11)	cilíndricas	tanque	NO	no lineal	numérico
Brecher et al. (64)	esféricas	tanque	NO	no lineal	numérico
Dedrick, Beckman (65)	esféricas	tanque	NO	no lineal	analítico
Schwuger, Jungten, Peters (66)	esféricas	tanque	NO	Freundlich	numérico
Furusawa, Smith (67)	esféricas	tanque	SI	Langmuir	numérico y analítico
Furusawa, Smith (68)	esféricas	tanque	SI	Langmuir y Freundlich	numérico
Komiyama, Smith (69, 70)	esféricas	tanque	SI	Freundlich	numérico
Spahn, Schlunder (47)	esféricas	tanque	NO	irreversible	analítico
Suzuki, Kawazoe (71)	esféricas	tanque	SI	Freundlich	numérico
Westemark (12)	esféricas	columna	SI	lineal	numérico
Ammons, Dougharty, Smith (72)	esféricas	columna	SI	Temkin	numérico
Lee, Ruthven (73)	esféricas	columna	NO	lineal	analítico
Prasher, Hua Ma (74)	cilíndricas	tanque	NO	lineal	analítico
Sudo, Misic, Suzuki (75)	esféricas	tanque	SI	Freundlich	numérico
Prasher, Gabriel, Hua Ma (76)	cilíndricas	tanque	NO	lineal	analítico

Como los dos fenómenos son simultaneos, la difusión global estará descrita por la suma de ambos. Se suele suponer (12,67,77) que el coeficiente de difusión efectivo está relacionado con D y D_s según la expresión:

$$D_1 = D + k D_s \quad (2.12)$$

en donde k es la pendiente de la isoterma de equilibrio en el punto considerado, justificandose su incorporación en la ecuación anterior en el apartado 6.

No obstante, el fenómeno de la migración superficial parece ser que no se presenta en todos los sistemas investigados, sino que es característico de aquellos en los que el disolvente es agua. Prasher y Hua Ma (74,76), obtienen valores de D_1 notablemente inferiores al coeficiente de difusión molecular, en sistemas no acuosos, mientras que el grupo de investigación de J.M. Smith, de la Universidad de California (Davis) (67-70) ponen claramente de manifiesto la importante contribución de la migración superficial en el estudio de sistemas acuosos, Spahn y Schlunder (47) llegan sin embargo a la conclusión de que no existe migración superficial en sistemas acuosos, aunque la técnica matemática que utilizan para obtener los valores de D_1 , adolece del defecto de simplificar las relaciones de equilibrio de los sistemas estudiados, asimilandolas a isothermas irreversible, y aplicando un modelo de nucleo decreciente.

El grupo de J.M. Smith, utilizando una técnica mucho más rigurosa, comprobó experimentalmente que para el sistema amberlita benzaldehído, no se observa una contribución efectiva de la migración superficial, cuando se utilizaba metanol como disolvente en vez de agua (69).

Cuando no existe migración superficial, o su contribución es despreciable, el coeficiente de difusión efectivo se trata de correlacionar con el de difusión molecular mediante la introducción de un factor de tortuosidad J (45):

$$D_i = \frac{D_M}{J} \quad (2.13)$$

Lee y Ruthven (73), utilizando tamices moleculares Davidson 525,5A y Linde 5A, obtuvieron valores de D_i comprendidos entre 5 y 6 para el primero y 1 y 3 para el segundo, independientemente del tipo de adsorbente utilizado, Prasher y Hua-Ma (74), propusieron una correlación más complicada para el cálculo de D_i :

$$\ln \frac{D_i K_p}{D_M} = a \lambda^3 + b \quad (2.14)$$

siendo K_p el cociente entre la concentración de soluto en los poros y la concentración de equilibrio; λ la razón entre el radio molecular del adsorbato y el radio medio de poro, y a y b dos constantes.

Cuando existe la contribución de la migración superficial, se ha sugerido que D_s es dependiente de la concentración en la fase sólida (77,78). No obstante, es muy escasa la investigación realizada para establecer esta dependencia, y los resultados obtenidos son bastante contradictorios.

Guilliland y Sladek (79,80), propusieron una relación exponencial entre D_s y la concentración en la fase sólida, en el estudio de la adsorción de gases:

$$D_s \propto e^{-aq/R_g T} \quad (2.15)$$

en donde q sería una función de la concentración y el calor de adsorción, R_g es la constante de los gases, T la temperatura, y a una constante.

Suzuki y Kawazoe (71), mediante la aplicación de un modelo matemático en el que consideraban despreciable la contribución de la difusión en el líquido que llena los poros, obtuvieron los coeficien

tes de migración superficial de quince compuestos orgánicos volátiles en disolución acuosa sobre carbón activo (Takeda HGR-513), y propusieron la siguiente correlación para el cálculo de D_s :

$$D_s = 1,1 \times 10^{-4} \exp (-5,32 T_b/T) \quad (2.16)$$

en donde T_b es la temperatura de ebullición del adsorbato.

Finalmente Sudo, Misic y Suzuki (75), siguiendo una técnica similar, proponen la siguiente relación entre D_s y la concentración:

$$D_s = D_{s_0} \exp (a n_{eq}) \quad (2.17)$$

siendo:

$D_{s_0} = D_s$ para recubrimiento cero.

n_{eq} = concentración de equilibrio en la fase sólida.

a = constante.

En líneas generales se puede concluir que la medida experimental in dependiente de ambos coeficientes de difusión D y D_s es todavía mas difícil que la de D_1 , y los valores encontrados en la bibliografía son muy dispersos y contradictorios. Respecto a la variación de D_s con la concentración existen muy pocos estudios realizados sobre sistemas líquidos, y las conclusiones obtenidas poseen una validez restringida, y una dispersión aun mayor que los resultados obtenidos sobre el coeficiente D_1 .

2.5 ADSORCIÓN ESPECÍFICA DEL FENOL SOBRE EL CARBÓN ACTIVO.

Se describe como "adsorción específica" a aquella que tiene lugar por interacción entre elementos estructurales identificables del adsorbato y el adsorbente. Este tipo de adsorción es diferente por tanto a la "adsorción física", que es el resultado de interacciones culombianas simples. Las energías de enlace características de la adsorción específica van desde los bajos valores comúnmente asociados a la adsorción física, hasta los valores más reducidos del espectro de altas energías implicadas en la llamada "adsorción química". La adsorción del fenol sobre carbón activo puede ser considerada como un fenómeno de adsorción específica (81). A continuación se describen brevemente las características más destacadas de este tipo de adsorción.

Se puede considerar que el carbón activo está formado por una estructura de microcristales unidos entre sí de forma irregular. Cada microcristal está formado por una serie de anillos aromáticos enlazados entre sí según la estructura del grafito, y formado por un cierto número de láminas de planos grafiticos, entre 5 y 15, con una separación entre las mismas que se ha comprobado que es de 3,4 Å, es decir, similar a la existente en el grafito,

En el carbón activo se pueden identificar dos tipos de superficie (27,37,81):

- a) Superficie planar, no polar, que comprende la mayor parte de la superficie activa del carbón, y con una estructura formada por el sistema electrónico π de los anillos hexagonales del grafito.
- b) Superficie correspondiente a los extremos o bordes de los planos grafiticos laminares que forman los microcristales. En estos extremos se encuentran toda una serie de grupos funcionales orgánicos conteniendo oxígeno.

Por otra parte, en la molécula de fenol, se pueden distinguir dos grupos funcionales reactivos:

- a) El grupo OH
- b) El sistema electrónico π del anillo bencénico.

Aunque resulta precisa una correcta interpretación de los mecanismos de adsorción del fenol sobre el carbón activo para poder explicar de forma rigurosa el proceso global de adsorción, hasta la fecha no se ha podido establecer claramente la naturaleza de las interacciones entre el fenol y la superficie del carbón activo. Zogorski, Faust y Haas (82), en una reciente publicación determinaron las energías de activación de la adsorción del fenol y del 2,4 diclorofenol sobre carbón activo, resultando ser 1,6 y 2,2 Kcal/mol, respectivamente.

Un estudio bastante riguroso sobre la adsorción específica de fenoles sobre carbón activo, es el realizado por J.S. Mattson, H. B. Mark Jr. y colaboradores (81), de la Universidad de Michigan. En él se llegaron a las siguientes conclusiones.

El mecanismo de adsorción de los fenoles sobre carbón activo no tiene lugar por medio de interacciones de tipo coulombiano. Existe una cierta contribución a la adsorción debida a la formación de enlaces de hidrógeno entre el grupo OH del fenol, y los grupos funcionales orgánicos existentes en el carbón activo, no obstante, estas interacciones son de pequeña magnitud, y no son la causa primaria de la adsorción de los fenoles. La interacción entre el anillo aromático del fenol y la superficie grafitica del carbón activo, debe ser, por tanto, considerada como la más importante del proceso. Existe considerable evidencia en la bibliografía de la formación de complejos "donor-acepto" entre el fenol y diversos tipos de especies. Y este tipo de enlace parece ser que es el que se presenta en la adsorción de fenoles sobre carbón activo. Las energías de enlace de estos complejos están comprendidas entre 2 y 15 Kcal/mol (83), y son de naturaleza parcialmente covalente (menos del 10 %),

y parcialmente culombiana.

Dado que en la formación de estos complejos interviene el sistema electrónico π del anillo bencénico, es de esperar que la orientación del fenol, una vez adsorbido, sea planar.

De lo expuesto anteriormente se puede concluir, que la adsorción del fenol sobre el carbón activo, ofrece por un lado características que le hacen asimilable a una adsorción física, (bajas energías de enlace y de activación), mientras que por otro lado tiene el carácter de una adsorción química, ya que se forma el citado complejo "donor-aceptor" entre el fenol y la superficie del carbón. Estos aspectos singulares de la adsorción del fenol sobre el carbón activo, deberán ser tenidos en cuenta a la hora de interpretar el mecanismo de migración o difusión superficial de las moléculas ya adsorbidas sobre la superficie.

2.6 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

Como se ha visto anteriormente, el desconocimiento de los parámetros básicos necesarios para el diseño de instalaciones industriales donde desarrollar la operación de adsorción, motiva que el mismo siga realizándose de forma muy empírica.

Dichos parámetros, en el caso de adsorbedores de lecho fijo, permiten la predicción teórica de las curvas de rotura del mismo, y en el caso de tanque agitado facilitan el cálculo del tiempo de residencia.

Estos parámetros conciernen por un lado al equilibrio, como es la capacidad de adsorción del adsorbente (expresada cuantitativamente por las isothermas de adsorción), y por otro a la cinética del proceso, como es la velocidad de difusión de los adsorbatos en los poros del adsorbente regida por el coeficiente de difusión interna.

En cuanto al equilibrio de adsorción, resulta evidente la necesidad de conocer la forma de las curvas de equilibrio, las ecuaciones que las representan con suficiente precisión y las pendientes de las mismas en cada punto.

Respecto a la velocidad con que transcurre la adsorción, es necesario conocer parámetros cinéticos tales como el coeficiente de transferencia de materia en el exterior de las partículas, hasta la superficie externa de las mismas, y especialmente el coeficiente de difusión de los adsorbatos en el interior de los poros del adsorbente, ya que normalmente los procesos de adsorción están controlados por esta última etapa de difusión. Resulta conveniente, además, un conocimiento del mecanismo real por el que transcurre el fenómeno de adsorción propiamente dicho, pues muchas de las discrepancias encontradas en la bibliografía sobre la interpretación teórica del mismo se deben fundamentalmente a las dificultades que se encuentran en la práctica para la predicción e interpretación de las isothermas de equilibrio.

Desde hace años se viene desarrollando en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Madrid, un programa de investigación sobre adsorción de gases, que ha permitido la evaluación de los coeficientes de difusión en el interior de los poros de los adsorbentes, así como la predicción de las isothermas de equilibrio en sistemas gaseosos multicomponentes (21-25).

Dentro de esta línea, y de acuerdo con las anteriores consideraciones, se estimó oportuno extender las investigaciones sobre determinación de los parámetros básicos del proceso de adsorción a los sistemas sólido-líquido, que tanta importancia están adquiriendo últimamente, como ya se ha puesto de manifiesto. Para ello se contaba con la experiencia adquirida en el estudio de los sistemas gas-sólido.

El objetivo de la presente investigación fue pues la determinación e interpretación del equilibrio de adsorción en líquidos, y la obtención de los coeficientes de difusión que gobiernan el fenómeno, mediante la aplicación de modelos matemáticos ya utilizados en el estudio de adsorción de gases. Para ello se eligió como adsorbente el carbón activo dada su extendida utilización en numerosos procesos de adsorción, como los de purificación y descontaminación de aguas. Como adsorbente se ha elegido el fenol por dos razones: a) Es un compuesto difícil de eliminar por otros métodos, de las aguas en que se encuentra disuelto, dado el reducido valor de las concentraciones permitidas en los vertidos industriales, que son del orden de 0,001 mmol/l (6,84,85). b) Es uno de los solutos más utilizados en las investigaciones de adsorción en fase líquida, por lo que permitirá establecer comparaciones entre los resultados de esta investigación y los de otras anteriores de la bibliografía.

Para lograr el anterior objetivo se programaron dos tipos de experimentos:

- 1) Los de equilibrio, encaminados a obtener las isoter

mas de equilibrio del sistema 10,25 y 40°C, los resultados así obtenidos se tratarían de ajustar a las ecuaciones teóricas más utilizadas, como las clásicas de Langmuir y Freundlich u otras más recientes y precisas, como la propuesta por Prausnitz y Col., estudiando e interpretando las diferencias existentes en los respectivos ajustes, que proporcionarían información sobre el mecanismo y la naturaleza de la adsorción de fenol en carbón activo.

2) Experimentos cinéticos que se llevarían a cabo en tanque agitado, de los que se obtendrían los valores del coeficiente de difusión interna. Para ello se aplicará el modelo matemático correspondiente, obteniendo por integración del mismo una familia de curvas cinéticas teóricas, para distintos valores del coeficiente de difusión, que aparece como parámetro en las ecuaciones representativas. La comparación de las curvas teóricas con las experimentales, conduciría a la determinación de los coeficientes de difusión para las diversas condiciones de operación.

Se estudiaría además, la variación del coeficiente de difusión interna con la temperatura (10,25 y 40°C), y con la concentración de fenol en el carbón activo, tratando así de distinguir entre las posibles contribuciones de diversos mecanismos al proceso global de difusión en los poros, particularmente el mecanismo de migración superficial de las moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, puesto de manifiesto en el caso de los gases, que podría caracterizarse mediante un coeficiente de migración superficial, similar al de difusión molecular en el fluido que llena los poros.

3. INSTALACION EXPERIMENTAL

La experimentación se llevó a cabo en dos instalaciones, una para obtención de las isotermas de equilibrio a diversas temperaturas, y la otra para el desarrollo de los experimentos cinéticos de adsorción, indispensables para la determinación de los coeficientes de difusión interna del fenol en el carbón activo. A continuación se describen brevemente ambos tipos de instalación.

3.1 EXPERIMENTOS DE EQUILIBRIO

La instalación para la obtención de las isotermas de equilibrio es-
quematizada en la figura 3.1, consta de las siguientes partes:

- Sistema de contacto, agitación, y medida de la velocidad de agitación.
- Sistema de calefacción.
- Sistema de refrigeración.
- Sistema de medida y control de la temperatura.

3.1.1 SISTEMAS DE CONTACTO Y AGITACION

Está constituido por siete matraces de vidrio de color ambar de un litro de capacidad, en los que se situaban 0,8 litros de disolución y adsorbente. Los matraces están provistos de un cierre hermético de agitación.

La agitación uniforme y simultánea de los matraces, se conseguía mediante dos cajas de engranajes accionadas cada una de ellas por un motor eléctrico que producía una velocidad de giro de 400 r.p.m. Cada una de las cajas de engranajes estaba provista de cuatro ejes de agitación, con la misma velocidad de giro de 250 r.p.m., que accionaban los agitadores de vidrio de cuatro paletas de cada matraz. El diámetro de los agitadores es de 21 mm. Uno de los ejes de agitación se utilizó para la agitación del baño exterior.

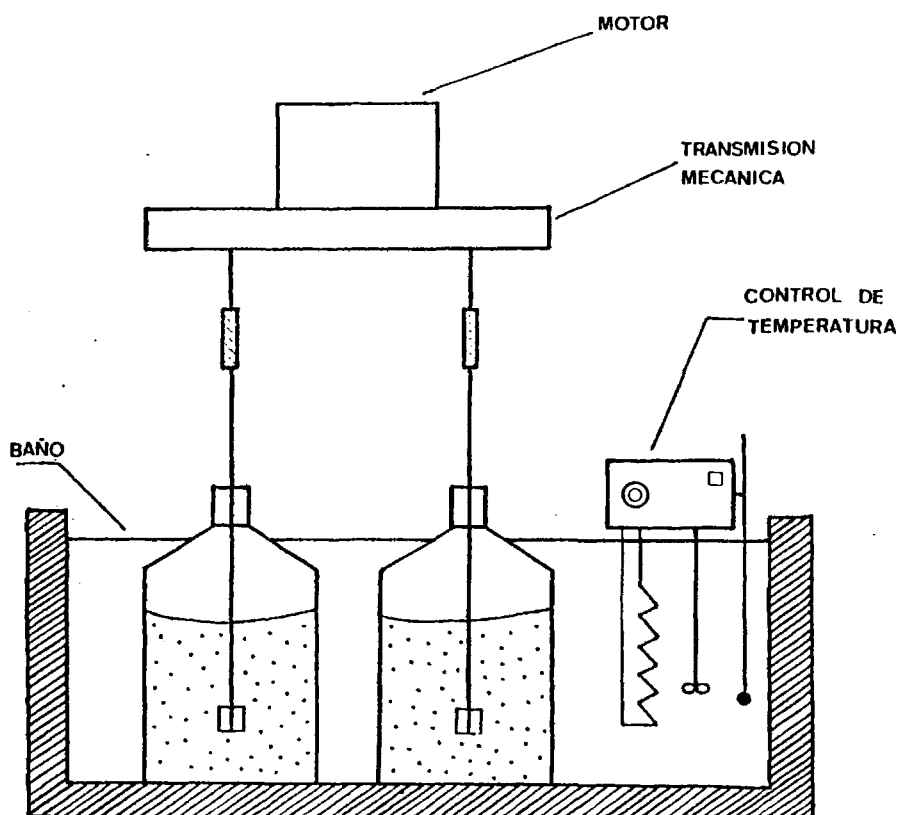


FIGURA 3.1 EXPERIMENTOS DE EQUILIBRIO
INSTALACION EXPERIMENTAL

3.1.2 SISTEMAS DE CALEFACCION Y REFRIGERACION. MEDIDA Y CONTROL DE LA TEMPERATURA.

El sistema de calefacción, consiste en un baño termostático de agua, cuya temperatura se estabiliza y mantiene por medio de un termostato tipo Haake 12, con resistencias eléctricas para la calefacción, un termómetro de contacto eléctrico y un relais electrónico contralador de la temperatura, así como una bomba de impulsión del líquido, que produce la turbulencia necesaria para la calefacción uniforme del baño.

El sistema de refrigeración consiste en una unidad refrigerante del tipo Kowell UFI, con un sistema de control de la temperatura similar al del sistema de calefacción. La uniformidad de temperatura del baño se conseguía mediante un motor eléctrico de agitación del baño.

Ambos sistemas permitían el mantenimiento de la temperatura de trabajo, con un error inferior a 0,5 °C.

3.2 EXPERIMENTOS CINÉTICOS

Los experimentos cinéticos realizados, se llevaron a cabo en la instalación experimental esquematizada en la figura 3.2, que consta de las siguientes partes:

- Sistema de contacto.
- Sistema de agitación, medida y control de la velocidad de agitación.
- Sistema de calefacción.
- Sistema de refrigeración.
- Sistema de medida y control de la temperatura.

3.2.1 SISTEMA DE CONTACTO

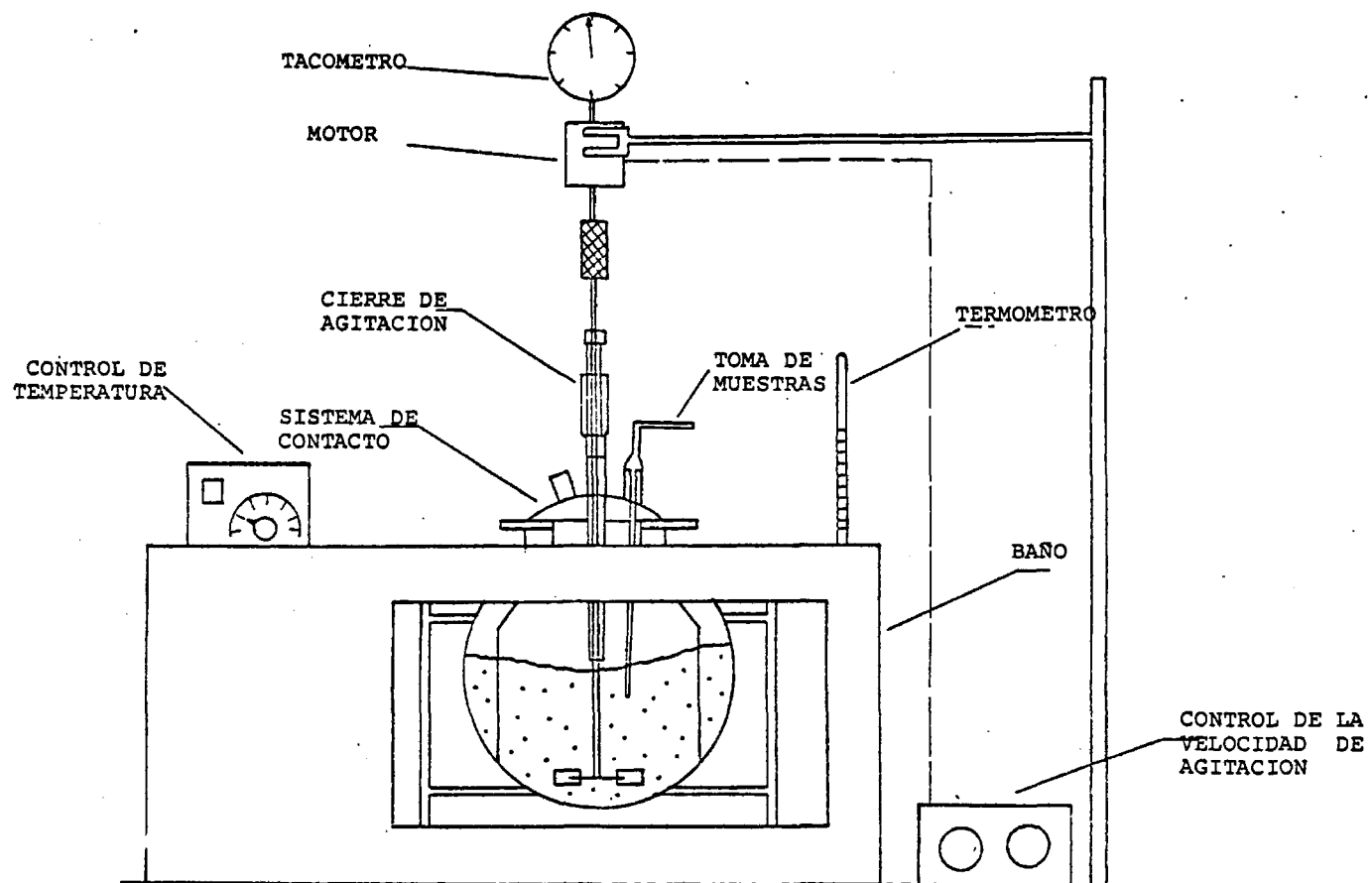


FIGURA 3.2 INSTALACION EXPERIMENTAL EXPERIMENTOS CINETICOS

Está constituido por un recipiente de vidrio Pyrex, de forma esférica, de 5 litros de capacidad, herméticamente cerrado, con cinco bocas planas esmeriladas (figura 3.3). En la boca central se acopla el sistema de agitación, mediante un cierre de vidrio borosilicato, consistente en dos cilindros esmerilados, lubricados con ftalato dibutilo, y un tubo guía de agitación. Dos de las bocas restantes se utilizaron para la toma de muestras mediante inyección de aire, y otra de las bocas se utilizó para la introducción del absorbente en el reactor.

3.2.2 SISTEMA DE AGITACION, MEDIDA Y CONTROL DE LA VELOCIDAD DE AGITACION.

Constituido por un motor monofásico de 1/2 C.V. de potencia a 220 V, provisto de un control eléctrico que permite regular la velocidad de agitación en un intervalo de 0 a 1500 r.p.m., con un error inferior al 5 %. Dicho motor acciona un agitador de turbina de paletas planas de chapa de acero de 1,5 mm de espesor cuyas características y dimensiones se detallan en la figura 3.4. La velocidad de agitación se midió con un tacómetro acoplado al motor, que mide las revoluciones por minuto con un error inferior al 2,5 %.

3.2.3 SISTEMAS DE CALEFACCION Y REFRIGERACION. MEDIDA Y CONTROL DE LA TEMPERATURA.

Estos sistemas son similares a los utilizados en los experimentos de equilibrio, ya descritos en el apartado 3.1.3.

48

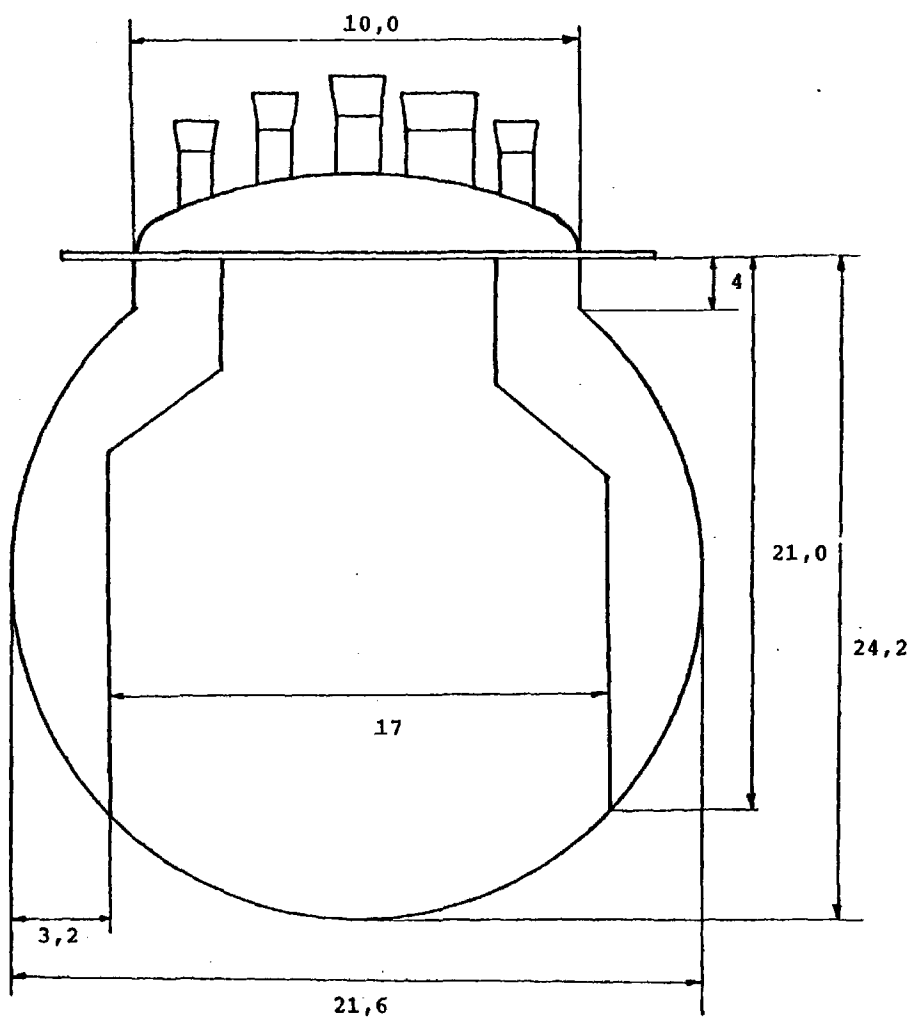


FIGURA 3.3 REACTOR ESFERICO Y TABIQUES DEFLECTORES

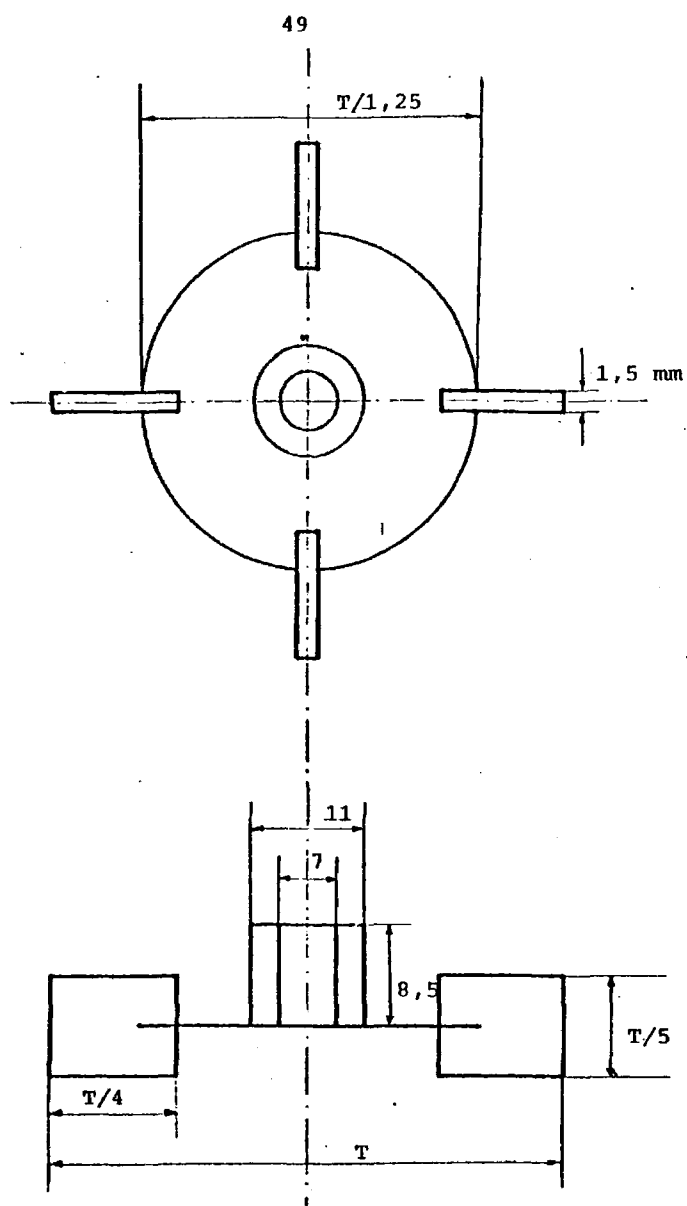


FIGURA 3.4 AGITADOR DE LOS EXPERIMENTOS CINETICOS

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

4.1. ADSORBENTE Y ADSORBATO

Como adsorbente se utilizó carbón activo granular AC-35, suministrado por CECA (Compañía Española de Carbón Activo, S.A.), en forma de partículas cilíndricas de 3 y 5 mm de diámetro. Las características de los mismos se detallan en el Apéndice 9.1.

Antes de su utilización, las partículas de carbón activo se sometieron a un tratamiento de calefacción a 110 °C durante 24 horas, a fin de eliminar su humedad. Para evitar las interferencias que el aire retenido en el interior de los poros del carbón activo pudiera ejercer sobre la penetración del líquido en los mismos, con el consiguiente retraso en el proceso global de adsorción, las partículas se introdujeron en agua destilada a ebullición durante 10 minutos, inmediatamente antes de iniciar los experimentos de adsorción.

El adsorbato utilizado fue fenol de 99% de pureza, suministrado por Merck. Las disoluciones acuosas de fenol se prepararon con concentraciones inferiores a 25 mmol/l. Para los experimentos de equilibrio se trabajó preferentemente con concentraciones inferiores a 12 mmol/l, y en los experimentos cinéticos, con concentraciones inferiores a 1 mmol/l, valores que en cualquier caso resultan superiores a los máximos permitidos en los efluentes industriales.

Los valores de los coeficientes de difusión molecular del fenol en agua, así como las solubilidades del mismo para las temperaturas de trabajo, se calcularon mediante datos y correlaciones de la bibliografía, y se presentan en el Apéndice 9.3. Las disoluciones acuosas de fenol se analizaron por espectrofotometría ultra violeta en un aparato Varian Super Scan 1. Los detalles del método de análisis se encuentran en el Apéndice 9.2.

4.2 PROCEDIMIENTO

Como ya se indicó, se realizaron dos tipos de experimentos: los en-

caminados a la determinación del equilibrio de adsorción y los de tipo cinético dirigidos a la obtención de los coeficientes de difusión interna del fenol en el adsorbente. A continuación se detallan los métodos seguidos en ambos tipos de experimentos.

4.2.1 OBTENCION DE LAS ISOTERMAS DE EQUILIBRIO

Para la obtención de las isotermas de equilibrio, se utilizó la instalación experimental descrita en el apartado 3. El procedimiento seguido fué el siguiente: en cada uno de los siete matraces situados en el baño termostático se introducían 0,8 litros de disolución acuosa de fenol, de concentración C_0 conocida, añadiéndose a cada uno de los matraces una cantidad diferente de carbón activo W , pesado en una balanza con precisión de $\pm 0,001$ g, y sometido al tratamiento previo descrito en el apartado 4.1. A continuación se conectaba el sistema de agitación, manteniendo los matraces en estas condiciones durante tiempos comprendidos entre 160 y 190 horas aproximadamente, tiempos que, de acuerdo con los experimentos previos, resultaron suficientes para alcanzar el equilibrio. Transcurrido dicho tiempo, se extraían de cada matraz tres muestras que se filtraban sobre lana de vidrio para eliminar el polvo de carbón activo en suspensión, ya que este podía producir interferencias en el método de análisis. Las muestras filtradas se analizaban en el espectrofotómetro ultra violeta, tomándose como concentración de equilibrio en la fase líquida, la media aritmética de las tres medidas.

La correspondiente concentración en la fase sólida se obtuvo mediante un balance total de materia:

$$n_{eq} W = V (C_0 - C_{eq}) \quad (4.1)$$

donde:

n_{eq} = concentración de fenol de equilibrio en la fase sólida. (mmol/g).

W = peso del adsorbente. (g).

V = volumen de disolución fenólica. (l).

C_o = concentración inicial de fenol en la disolución.
(mmol/l).

C_{eq} = concentración de equilibrio de fenol en la disolución
final. (mmol/l).

En el análisis con el espectrofotómetro se medía la absorbancia de la muestra, que multiplicada por el factor correspondiente daba directamente la concentración del fenol en la fase líquida. En algunos casos fue necesaria la dilución previa de las muestras, cuando la concentración de las mismas era superior al intervalo en el que se cumple la ley de Lambert-Beer. En el Apéndice 9.2 se detalla el calibrado del espectrofotómetro.

4.2.2 EXPERIMENTOS CINÉTICOS

Los experimentos cinéticos se llevaron a cabo en la instalación experimental descrita en el apartado 3.1. Se realizaron dos tipos de experimentos diferentes: en el primero se partía de carbón activo virgen, es decir, libre de fenol (concentración inicial, n , nula en la fase sólida). En el segundo se partía de carbón activo con una determinada cantidad de fenol adsorbido (concentración inicial, n , finita).

En el primer caso, el procedimiento operativo seguido fue el siguiente: se preparaban 3100 cm³ de disolución de fenol de concentración conocida, y se introducían en el reactor esférico que se encontraba en el baño a la temperatura de trabajo, conectando a continuación el sistema de agitación. Una vez alcanzada la temperatura de operación en el interior del reactor, se extraía del mismo una muestra inicial de 100 cm³ de la disolución, que se reservaban para me-

dir la concentración inicial de fenol. A continuación, se introducía una cantidad conocida W (g) de carbón activo sometido al tratamiento previo ya descrito, comenzándose en ese momento a medir el tiempo de duración del experimento.

Periódicamente se extraían muestras de 10 cm^3 , que se filtraban sobre lana de vidrio, antes de medir su concentración en el espectrofotómetro. Las correspondientes concentraciones en la fase sólida, se calcularon mediante la ecuación del balance de materia deducida de la expresión 4.1:

$$n = \frac{V}{W} (C_0 - C) \quad (4.2)$$

Dado que el pequeño volumen de las muestras tomadas, se comprobó que no era necesario la aplicación de correcciones al valor de n , debidas a la disminución del volumen total ocasionado por las muestras extraídas anteriormente. La duración de cada experimento era la suficiente para alcanzar una adsorción del 90% como mínimo, y oscilaba entre 4 y 10 horas aproximadamente.

En los experimentos en los que se partía del carbón con cierta concentración inicial de fenol, se operaba del siguiente modo: se introducían en el reactor 2100 cm^3 de una disolución con una concentración de fenol C_1 conocida, de la cual se extraían 100 cm^3 para su análisis inicial. A continuación se introducía en el reactor una cantidad W de carbón activo virgen, y se conectaba el sistema de agitación como en el caso anterior. Se mantenía el reactor en funcionamiento hasta asegurarse de que se había alcanzado el equilibrio, lo cual sucedía, dependiendo en cada caso, a los dos o tres días de haber puesto en contacto el sistema. Entonces se analizaba la concentración de equilibrio del fenol en la fase líquida, C_1 , y se introducían 1000 cm^3 más de una disolución de fenol de concentración C_2 conocida, comenzándose de nuevo a medir el tiempo, tomando muestras periódicas como en el caso anterior. La concentración inicial de fenol en este tipo de experimentos se calculaba mediante la relación:

$$C_o = \frac{2000 C_1 + 1000 C_2}{3000} \quad (4.3)$$

El experimento se daba por finalizado cuando había transcurrido un tiempo suficiente para alcanzar un 90% de la adsorción.

El objeto de este segundo tipo de experimentos era obtener valores del coeficiente de difusión para diferentes concentraciones medias en la fase sólida.

5.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 EXPERIMENTOS DE EQUILIBRIO

5.1.1 ISOTERMAS CON EL CARBON AC-35-5mm

Se realizaron 18 experimentos para la obtención de las isotermas de equilibrio a 10, 25 y 40°C. Las condiciones experimentales, y los resultados obtenidos, se encuentran detallados en las tablas 5.1, 5.2 y 5.3.

Los experimentos E-1 a E-4 (tabla 5.1) corresponden a la isoterma a 40°C. Los experimentos E-5 a E-12 corresponden a la isoterma de 25°C (tabla 5.2), y los experimentos E-13 a E-18 corresponden a la isoterma a 10°C (tabla 5.3).

En las tablas se dan los valores de la concentración inicial de fenol (C_0), el tiempo de operación (t), así como los pesos de carbón activo introducido en cada matraz (W) y los puntos de equilibrio obtenidos (C_{eq}, n_{eq}).

5.1.2 ISOTERMAS CON EL CARBON AC-35-3mm

Se realizaron 17 experimentos para la obtención de las isotermas de equilibrio a 10, 25 y 40°C. Las condiciones experimentales, y los resultados obtenidos, se encuentran detallados en las tablas 5.4, 5.5 y 5.6.

Los experimentos E-19 a E-24 (tabla 5.4) corresponden a la isoterma a 40°C. Los experimentos E-25 a E-29 (tabla 5.5) corresponden a la isoterma a 25°C, y los experimentos E-30 a E-35 (tabla 5.6) corresponden a la isoterma a 10°C.

El significado de los parámetros que aparecen en dichas tablas es el mismo que el señalado en el apartado anterior.

TABLA 5.1 Isoterma de equilibrio a 40°C (AC-35-5mm)

Exp.	C _o	t	W	C _{eq}	n _{eq}
E-1	24,028	165	13,2115	0,680	1,413
			20,9221	0,136	0,913
			9,7719	1,877	1,813
			11,4298	1,010	1,611
			7,7149	4,291	2,045
			14,9003	0,348	1,271
			16,8578	0,355	1,130
E-2	9,760	161	8,8380	0,118	0,873
			7,1289	0,215	1,071
			6,2483	0,337	1,206
			5,3619	0,517	1,379
			12,0311	0,065	0,645
			4,7248	0,798	1,517
			5,8727	0,428	1,271
E-3	9,618	159	14,0378	0,042	0,545
			10,1070	0,087	0,754
			6,7116	0,264	1,115
			5,9567	0,400	1,238
E-4	9,168	160	11,3417	0,054	0,642
			15,5079	0,024	0,471
			7,2960	0,187	0,985
			6,9407	0,229	1,030
	mmol/l	h	g	mmol/l	mmol/g

TABLA 5.2 Isoterma de equilibrio a 25°C (AC-35-5mm)

Exp.	C _o	t	W	C _{eq}	n _{eq}
E-5	8,941	159	6,3922	0,247	1,038
			5,1314	0,411	1,329
			4,2348	0,781	1,541
			3,6036	1,238	1,710
E-6	8,921	174	9,2487	0,055	0,766
			7,3409	0,113	0,960
			5,4052	0,296	1,276
			4,9572	0,485	1,361
E-7	8,641	172	10,1312	0,061	0,677
			4,6051	0,486	1,416
			4,1289	0,766	1,525
			3,6263	1,406	1,596
E-8	9,722	170	6,2317	0,271	1,211
			9,0153	0,114	0,852
			4,9636	0,758	1,444
			4,0878	0,956	1,711
			4,2712	0,880	1,656
			3,8152	1,366	1,507
			4,4362	0,668	1,632
E-9	14,406	176	11,4665	0,151	0,994
			14,2000	0,083	0,807
			7,8990	0,661	1,392
			7,0233	0,875	1,541
			6,1601	1,188	1,716
			9,0668	0,341	1,241
			9,9951	0,277	1,131
	mmol/l	h	g	mmol/l	mmol/g

TABLA 5.2 (continuación)

Exp.	C _o	t	W	C _{eq}	n _{eq}
E-10	19,522	168	14,4295	0,208	1,070
			21,5601	0,045	0,722
			17,8611	0,113	0,869
			10,1964	0,744	1,473
			12,3169	0,383	1,243
			9,1997	1,020	1,609
			8,8053	1,135	1,670
E-11	19,687	172	29,1657	0,041	0,538
			22,6715	0,068	0,692
			25,5517	0,046	0,614
			33,2710	0,025	0,472
			8,0312	1,694	1,940
			7,4290	2,130	2,091
E-12	24,843	169	23,5810	0,072	0,840
			30,3338	0,041	0,654
			28,4384	0,046	0,697
			33,4647	0,032	0,593
			34,8151	0,034	0,570
			36,8110	0,026	0,539
			35,6354	0,055	0,556
	mmol/l	h	g	mmol/l	mmol/g

TABLA 5.3 Isoterma de equilibrio a 10°C (Ac-35-5mm)

Exp.	C _O	t	W	C _{eq}	n _{eq}
E-13	12,684	185	8,2705	0,253	1,202
			7,0150	0,474	1,392
			6,1007	0,707	1,571
			4,9695	1,406	1,815
E-14	10,332	189	8,6287	0,128	0,945
			5,4327	0,618	1,430
			6,4345	0,305	1,242
E-15	9,168	179	11,3282	0,026	0,645
			7,2255	0,139	0,999
			8,8888	0,067	0,819
			5,4437	0,365	1,293
E-16	9,731	192	5,9032	0,336	1,273
			5,5060	0,394	1,356
			9,1497	0,092	0,843
E-17	12,965	192	12,7992	0,084	0,805
			9,8266	0,181	1,041
			14,5370	0,054	0,711
			13,4463	0,076	0,767
E-18	9,618	186	5,7932	0,315	1,284
			6,2857	0,258	1,191
			4,7250	0,673	1,541
			5,0054	0,567	1,446
			4,3567	0,850	1,611
			3,7091	1,262	1,802
	mmol/l	h	g	mmol/l	mmol/g

TABLA 5.4 Isoterma de equilibrio a 40°C (AC-35-3mm)

Exp.	C _o	t	W	C _{eq}	n _{eq}
E-19	10,045	158	2,9998	2,617	1,981
			3,9459	1,348	1,763
			4,6851	0,872	1,566
			5,6123	0,462	1,366
E-20	4,793	164	0,9325	2,341	2,104
			2,0117	0,722	1,619
			2,8757	0,285	1,254
			4,1948	0,086	0,898
E-21	4,558	161	1,4125	1,466	1,751
			2,0311	0,726	1,509
			2,4735	0,445	1,330
			3,0116	0,244	1,146
E-22	9,088	159	6,9991	0,152	1,021
			5,6284	0,276	1,253
			4,9276	0,462	1,400
			3,7882	1,038	1,700
E-23	9,034	160	3,5260	1,309	1,753
			7,5413	0,119	0,946
			8,0335	0,101	0,890
			8,5529	0,072	0,838
E-24	5,905	161	7,5009	0,033	0,626
			7,5081	0,040	0,625
			6,5158	0,047	0,719
	mmol/l	h	g	mmol/l	mmol/g

TABLA 5.5 Isoterma de equilibrio a 25°C (AC-35-3mm)

Exp.	C ₀	t	W	C _{eq}	n _{eq}
E-25	3,382	168	0,6331	0,514	1,442
			1,0048	0,134	0,963
			1,2563	0,081	0,788
E-26	3,524	175	0,7485	0,286	1,298
			0,7518	0,301	1,286
			1,1540	0,089	0,892
			1,1439	0,116	0,893
E-27	4,081	178	2,2276	0,014	0,378
			1,0193	0,202	1,143
			0,7322	1,609	1,013
			0,6621	0,623	1,564
E-28	5,704	180	3,1651	0,009	0,540
			1,1380	0,356	1,412
			0,8443	0,952	1,689
			0,7318	1,185	1,853
E-29	6,790	181	1,0010	0,874	1,773
			1,9934	0,133	1,002
			3,0089	0,016	0,675
			4,0027	0,007	0,503
	mmol/l	h	g	mmol/l	mmol/g

TABLA 5.6 Isoterma de equilibrio a 10°C (AC-35-3)

Exp.	C _o	t	W	C _{eq}	n _{eq}
E-30	12,375	192	7,0152	0,391	1,366
			5,9351	0,672	1,577
			3,7859	1,975	2,197
			3,1883	3,445	2,241
E-31	9,760	199	8,2903	0,091	0,933
			7,3779	0,053	1,052
			6,3283	0,160	1,213
			5,2672	0,278	1,440
E-32	12,445	190	6,6918	0,341	1,447
			5,7928	0,581	1,638
			7,5626	0,230	1,292
			5,2512	0,829	1,770
E-33	9,182	185	8,7172	0,056	0,837
			6,4426	0,131	1,127
			7,1072	0,071	1,025
E-34	12,585	188	8,1598	0,182	1,216
			5,9251	0,543	1,626
			5,4789	0,730	1,731
			4,9421	1,006	1,874
E-35	12,698	191	9,8424	0,084	1,025
			6,5644	0,369	1,502
			4,7019	1,279	1,942
			4,1801	1,725	2,101
	mmol/l	h	g	mmol/l	mmol/g

5.2 EXPERIMENTOS CINETICOS

Se realizaron 40 experimentos cinéticos, cuyas condiciones de operación y resultados se detallan en las tablas 5.7 a 5.47. Todos ellos se llevaron a cabo utilizando el carbón activo AC-35-3mm.

Los experimentos C-1 a C-22 se realizaron a 25°C. Los experimentos C-23 a C-33 se realizaron a 40°C, y los experimentos C-33 a C-40 se realizaron a 10°C.

En las tablas se indican las siguientes condiciones experimentales:

N = velocidad de agitación (r.p.m.)
 ALFAP= porosidad del adsorbente
 RAD = radio equivalente (cm)
 ROP = densidad aparente de partícula (g/cm^3)
 CO = concentración inicial (mmol/l)
 CPO = concentración inicial en el líquido que
 llena los poros (mmol/l)
 CEQ = concentración de equilibrio (mmol/l)
 V = volumen de disolución (cm^3)
 W = peso de carbón (g)
 B1,B2,B3,B4,B5= parámetros de la ecuación(6.52)

Para cada experimento se tabulan los resultados de cada muestra: tiempo, absorbancia del espectrofotómetro(D),concentración (C)y concentración adimensional (Z).

TABLA 5.7 : Experimento C-1 (25°C)

N=400	CO=0.997	B1= 0.053330
V=3000.	CPD=0.0	B2= 0.202900
w= 5.6196	CEQ=0.02394	B3= 2.269899
ALFAP=0.69	AKL=0.00447	B4= 0.630600
ROP=0.56	RAD=0.1750	B5= 0.005900
PENDIENTE ADIMENSIONAL=15622.33		

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.262	0.887	0.0
2	10.	1.165	0.819	7.89
3	20.	1.067	0.750	15.87
4	40.	0.885	0.622	30.70
5	60.	0.752	0.529	41.49
6	100.	0.576	0.405	55.95
7	105.	0.580	0.408	55.50
8	130.	0.491	0.345	62.80
9	140.	0.461	0.324	65.23
10	280.	0.276	0.194	80.30
11	295.	0.262	0.184	81.45
12	365.	0.208	0.146	85.86
13	380.	0.192	0.135	87.13
14	415.	0.183	0.129	87.83
15	515.	0.155	0.109	90.14
16	1340.	0.063	0.044	97.68
17	1355.	0.071	0.050	96.59
18	1500.	0.057	0.040	99.14
19	1555.	0.063	0.044	97.68

TABLA 5.8 : Experimento C-2 (25°C)

N=400	CO=1.033	B1= 0.640880
V=3000.	CP0=0.0	B2= 0.400000
w= 9.1673	CEQ=0.02474	B3= 5.597799
ALFAP=0.69	AKL=0.00447	B4= 0.592300
ROP=0.50	RA0=0.1750	B5= 0.010190
PENDIENTE ADIMENSIONAL=14012.62		

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.469	1.033	0.0
2	20.	1.107	0.778	25.28
3	45.	0.763	0.536	49.26
4	85.	0.502	0.353	67.46
5	240.	0.160	0.112	91.21
6	300.	0.128	0.090	93.53
7	460.	0.092	0.066	95.55
8	1400.	0.047	0.033	99.16
9	1675.	0.066	0.047	97.92
10	1900.	0.063	0.044	98.09
11	2745.	0.064	0.045	97.96

TABLA 5.9 : Experimento C-3 (25°C)

N=400	CO=1.059
V=3000.	CPO=0.0
W=6.0433	CEQ=0.0333
ALFAP=0.69	AKL=0.00447
ROP=0.56	RAD=0.1750

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.506	1.059	0.0
2	20.	1.207	0.849	20.46
3	60.	0.873	0.613	43.44
4	120.	0.607	0.427	61.66
5	160.	0.499	0.351	69.05
6	210.	0.411	0.289	75.12
7	260.	0.347	0.244	79.48
8	300.	0.297	0.209	82.91
9	340.	0.273	0.192	84.50
10	400.	0.239	0.168	86.88
11	425.	0.222	0.156	88.00
12	1375.	0.073	0.051	98.29

TABLA 5.10 : Experimento C-4 (25°C)

N=400	CO=1.038
V=3000.	CPO=0.0
W=2.9948	CEQ=0.1187
ALFAP=0.69	AKL=0.00447
ROP=0.56	RAD=0.1750

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.476	1.038	0.0
2	35.	1.242	0.873	17.91
3	75.	1.078	0.758	30.44
4	120.	0.963	0.677	39.29
5	160.	0.879	0.618	45.70
6	210.	0.805	0.566	51.31
7	260.	0.738	0.519	56.46
8	310.	0.686	0.482	60.51
9	360.	0.641	0.451	63.83
10	420.	0.597	0.420	67.22
11	1315.	0.428	0.301	80.12

TABLA 5.11 : Experimento C-5 (25°C)

N=500	CO=0.881
V=3000.	CPO=0.0
W=5.5348	CEQ=0.0257
ALFAP=0.69	AKL=0.0054
ROP=0.56	RAD=0.1750

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.253	0.881	0.0
2	20.	1.068	0.750	15.61
3	60.	0.752	0.529	24.40
4	100.	0.580	0.408	55.44
5	140.	0.461	0.324	65.22
6	280.	0.276	0.194	80.36
7	380.	0.192	0.135	87.22
8	515.	0.149	0.105	90.78
9	1340.	0.061	0.043	97.95
10	1500.	0.055	0.039	98.43
11	1750.	0.047	0.033	99.14

TABLA 5.12 : Experimento C-6 (25°C)

N=400	CO=1.084
V=3000.	CPO=0.0
W=5.9968	CEQ=0.030
ALFAP=0.69	AKL=0.0631
ROP=0.56	RAD=0.1750

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.542	1.084	0.0
2	20.	1.077	0.757	31.02
3	45.	0.900	0.633	42.78
4	100.	0.629	0.442	61.00
5	180.	0.346	0.243	79.79
6	340.	0.249	0.182	85.57
7	400.	0.145	0.102	93.16
8	440.	0.223	0.157	87.95

TABLA 5.13 : Experimento C-7 (25°C)

N=400	CJ=1.159	B1= 0.233180
V=3000.	CPJ=0.026	B2= 0.256240
W= 8.9202	CEQ=0.09511	B3= -0.221710
ALFAP=0.69	AKL=0.00447	B4= 0.669400
KOP=0.56	RAQ=0.1750	B5= 0.005724
PENDIENTE ADIMENSIONAL= 4958.81		

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.648	1.159	-0.00
2	20.	1.185	0.833	30.36
3	40.	1.001	0.704	42.37
4	60.	1.064	0.748	39.27
5	80.	0.967	0.680	44.60
6	105.	0.841	0.591	52.89
7	120.	0.792	0.557	56.06
8	160.	0.703	0.494	61.92
9	200.	0.630	0.443	66.67
10	235.	0.590	0.408	69.93
11	265.	0.536	0.377	72.82
12	320.	0.476	0.335	76.73
13	380.	0.427	0.307	79.34
14	430.	0.415	0.292	80.73
15	490.	0.401	0.282	81.67
16	540.	0.381	0.268	82.97
17	590.	0.360	0.253	84.37
18	620.	0.351	0.247	84.92

TABLA 5.14 : Experimento C-8 (25°C)

N=400 C0=1.106 B1= 0.193290
 V=3000. CPD=0.115 B2= 0.104050
 W=11.6992 CEC=0.21968 B3= 0.849630
 ALFAP=0.69 AKL=0.00447 B4= 0.819900
 ROP=0.56 RAD=0.1750 B5= 0.002326
 PENDIENTE ADIMENSIONAL= 1762.12

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.572	1.106	-0.00
2	20.	1.419	0.999	12.19
3	35.	1.382	0.972	15.12
4	50.	1.340	0.942	18.50
5	65.	1.283	0.902	23.02
6	80.	1.240	0.872	26.40
7	95.	1.193	0.842	29.79
8	110.	1.162	0.817	32.61
9	130.	1.121	0.788	35.89
10	170.	1.050	0.739	41.52
11	215.	0.967	0.680	48.06
12	265.	0.906	0.637	52.92
13	335.	0.816	0.574	60.02
14	375.	0.779	0.547	63.07
15	425.	0.670	0.471	71.64
16	495.	0.613	0.431	76.16
17	560.	0.582	0.410	79.53
18	610.	0.559	0.393	80.44

TABLA 5.15 : Experimento C-9 (25°C)

N=400	CO=1.155	B1= 0.503670
V=3000.	CPD=0.145	B2= 0.203640
W= 6.0284	CEQ=0.40556	B3= 1.612160
ALFAP=0.69	AKL=C.00447	B4= 0.447700
RDP=0.56	PAD=0.1750	B5= 0.004117
PENDIENTE ADIMENSIONAL= 1161.70		

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.643	1.155	-0.00
2	20.	1.405	0.908	22.28
3	50.	1.287	0.905	33.36
4	90.	1.205	0.847	41.10
5	110.	1.134	0.797	47.77
6	140.	1.091	0.767	51.77
7	170.	1.028	0.730	56.71
8	275.	0.927	0.652	67.12
9	335.	0.896	0.630	70.05
10	415.	0.841	0.591	75.26
11	485.	0.814	0.572	77.79
12	520.	0.789	0.555	80.06
13	560.	0.778	0.547	81.13

TABLA 5.16 : Experimento C-10 (25°C)

N=400	C7=1.018	B1= 0.345860
V=3000.	CPI=0.082	B2= 0.131920
W= 6.0079	CEQ=0.24826	B3= 0.423250
ALFAP=0.69	AKL=0.00447	B4= 0.540190
RIP=0.56	FAD=0.1750	B5= 0.005972
PENDIENTE ADIMENSIONAL= 1876.29		

N	TIEMPO (MINUTOS)	C	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.449	1.018	-0.00
2	15.	1.227	0.963	20.14
3	30.	1.161	0.916	26.24
4	50.	1.068	0.751	34.69
5	90.	0.953	0.670	45.21
6	105.	0.903	0.635	49.76
7	125.	0.863	0.607	53.39
8	150.	0.804	0.565	58.85
9	200.	0.724	0.509	66.13
10	240.	0.650	0.485	69.24
11	355.	0.582	0.409	79.12
12	400.	0.562	0.396	90.81

TABLA 5.17 : Experimento C-11 (25°C)

N=400	C0=1.040	B1= 0.131160
V=3000.	CP0=0.0	B2= 0.239400
w= 5.0504	CEQ=0.03963	B3= 2.694299
ALFAP=0.69	AKL=0.00447	B4= 0.665600
RQP=0.56	PA0=0.1750	B5= 0.005440
PENDIENTE ADIMENSIONAL=12456.82		

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.475	1.040	-0.00
2	65.	0.912	0.641	39.85
3	20.	1.210	0.851	19.87
4	40.	1.055	0.742	29.76
5	80.	0.859	0.604	43.54
6	100.	0.762	0.536	50.33
7	120.	0.705	0.496	54.33
8	160.	0.606	0.426	61.32
9	220.	0.494	0.347	69.21
10	250.	0.447	0.314	72.50
11	340.	0.351	0.247	79.19
12	390.	0.314	0.221	81.79
13	450.	0.306	0.215	82.39
14	495.	0.252	0.177	86.19
15	540.	0.222	0.156	89.28

TABLA 5.18 : Experimento C-12 (25°C)

N=400 CO=1.070 B1= 0.027040
 V=3000. CPD=0.0 B2= 0.422900
 W= 8.6521 CED=0.01627 B3= 4.343200
 ALFAP=0.69 AKL=0.00447 B4= 0.620300
 ROP=0.56 RAD=0.1750 B5= 0.009270
 PENDIENTE ADIMENSIONAL=19225.69

N	TIEMPO (MINUTOS)	O	C (MMOL/L)	Z
<hr/>				
1	0.	1.522	1.070	-0.00
2	15.	1.170	0.823	23.44
3	30.	0.953	0.670	37.96
4	60.	0.670	0.471	56.95
5	75.	0.586	0.412	62.44
6	90.	0.518	0.364	67.00
7	105.	0.455	0.320	71.18
8	120.	0.404	0.284	74.59
9	140.	0.351	0.247	78.10
10	170.	0.290	0.204	82.18
11	205.	0.240	0.169	85.51
12	250.	0.195	0.137	88.54
13	270.	0.176	0.124	89.78
14	300.	0.156	0.110	91.10
15	360.	0.090	0.056	96.23
16	395.	0.078	0.055	96.32
17	450.	0.058	0.041	97.65

TABLA 5.19 : Experimento C-13 (25°C)

N=400	CO=1.031	B1=	0.059490
V=3000.	CPD=0.0	B2=	0.292600
W= 7.8969	CEU=0.02057	B3=	2.953600
ALFAP=0.69	AKL=0.00447	B4=	0.678900
ROP=0.56	RAC=0.1750	B5=	0.009946
PENDIENTE ADIMENSIONAL=15164.62			

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.466	1.031	0.0
2	15.	1.170	0.823	20.59
3	30.	0.973	0.694	34.34
4	45.	0.819	0.576	45.03
5	70.	0.649	0.456	56.91
6	90.	0.550	0.387	63.74
7	150.	0.363	0.255	76.90
8	170.	0.321	0.226	79.67
9	185.	0.299	0.210	81.25
10	220.	0.246	0.173	84.91
11	250.	0.212	0.149	87.29
12	270.	0.195	0.137	88.48
13	315.	0.151	0.106	91.55
14	345.	0.134	0.094	92.73
15	360.	0.129	0.091	93.03
16	420.	0.115	0.081	94.02

TABLA 5.20 : Experimento C-14 (25°C)

N=400	CO=1.030	B1= 0.212480
V=3000.	CPQ=0.0	B2= 0.172110
W= 4.0142	CEQ=0.05912	B3= 1.535800
ALFAP=0.69	AKL=0.00447	B4= 0.645300
RQP=0.56	KAD=0.1750	B5= 0.004903
PENDIENTE ADIMENSIONAL= 9960.69		

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.465	1.030	-0.00
2	15.	1.308	0.920	11.33
3	30.	1.193	0.839	19.67
4	45.	1.109	0.780	25.75
5	60.	1.021	0.725	31.41
6	90.	0.914	0.643	39.86
7	125.	0.806	0.567	47.69
8	150.	0.748	0.526	51.91
9	180.	0.691	0.486	56.03
10	220.	0.625	0.442	60.56
11	240.	0.602	0.423	62.52
12	315.	0.516	0.363	68.70
13	345.	0.452	0.346	70.45
14	400.	0.445	0.313	73.85
15	460.	0.420	0.295	75.70
16	525.	0.371	0.261	79.21
17	555.	0.357	0.251	80.24
18	595.	0.344	0.242	81.16

TABLA 5.21 : Experimento C-15 (25°C)

N=400 CO=0.922 B1= 0.048320
 V=3000. CP0=0.0 B2= 0.257730
 W=10.6248 CEQ=0.00967 B3= 2.080799
 ALFAP=0.69 AKL=0.00447 B4= 0.615900
 ROP=0.56 RAD=0.1750 B5= 0.014560
 PENDIENTE ADIMENSIONAL=21620.20

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.311	0.922	-0.00
2	12.	1.010	0.710	23.24
3	22.	0.843	0.593	36.06
4	32.	0.711	0.500	46.26
5	42.	0.610	0.429	54.04
6	52.	0.530	0.373	60.18
7	62.	0.458	0.322	65.77
8	72.	0.410	0.299	69.49
9	87.	0.344	0.242	74.53
10	102.	0.294	0.207	78.37
11	117.	0.255	0.179	81.44
12	132.	0.222	0.156	83.96
13	147.	0.199	0.139	85.82
14	162.	0.175	0.123	87.58
15	177.	0.159	0.112	88.78
16	202.	0.137	0.096	90.54
17	217.	0.124	0.087	91.52
18	372.	0.073	0.051	95.47
19	387.	0.070	0.049	95.69

TABLA 5.22 : Experimento C-16 (25°C)

N=400 CO=0.945 B1= 0.092130
 V=3000. CPD=0.006 B2= 0.201200
 w=10.6248 CEQ=0.02222 B3= 1.443100
 ALFAP=0.69 AKL=0.00447 B4= 0.651700
 RDP=0.56 RAD=0.1750 B5= 0.012360
 PENDIENTE ADIMENSIONAL=13037.04

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.344	0.945	-0.00
2	10.	1.115	0.784	17.45
3	20.	0.963	0.677	29.04
4	30.	0.846	0.595	37.93
5	45.	0.700	0.492	49.09
6	60.	0.585	0.411	57.87
7	85.	0.471	0.331	66.54
8	110.	0.390	0.274	72.72
9	140.	0.313	0.220	78.57
10	190.	0.246	0.173	83.66
11	210.	0.219	0.154	85.72
12	240.	0.192	0.135	87.78
13	320.	0.156	0.110	90.49
14	350.	0.148	0.104	91.14
15	370.	0.149	0.105	91.03
16	390.	0.145	0.102	91.35
17	400.	0.134	0.094	92.22
18	420.	0.127	0.089	92.76

TABLA 5.23 : Experimento C-17 (25°C)

$\lambda=400$ $CO=1.671$ $B1= 0.164190$
 $V=3000.$ $CPD=0.0$ $B2= 0.345800$
 $W= 9.5496$ $CEQ=0.02933$ $B3= -0.408760$
 $ALFAP=0.69$ $AKL=0.00447$ $B4= 1.161300$
 $ROP=0.56$ $KAD=0.1750$ $B5= 0.011430$
 PENDIENTE ADIMENSIONAL=14270.82

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	2.377	1.671	-0.00
2	20.	1.577	1.109	34.23
3	30.	1.355	0.981	42.03
4	40.	1.250	0.879	48.24
5	50.	1.128	0.800	53.06
6	60.	1.028	0.723	57.75
7	80.	0.872	0.613	64.45
8	101.	0.741	0.521	70.05
9	130.	0.613	0.431	75.53
10	140.	0.572	0.402	77.30
11	160.	0.509	0.358	79.58
12	180.	0.458	0.322	82.17
13	200.	0.420	0.295	83.82
14	210.	0.355	0.278	84.85
15	290.	0.254	0.207	89.18
16	310.	0.279	0.196	89.95
17	320.	0.267	0.188	90.33
18	360.	0.243	0.171	91.37
19	375.	0.238	0.167	91.61

TABLA 5.24 : Experimento C-18 (25°C)

$N=400$ $C_0=1.317$ $B1= 0.351590$
 $V=3000.$ $CPH=0.102$ $B2= 0.463650$
 $W= 9.5496$ $CEQ=0.26224$ $B3= 5.455449$
 $ALFAP=0.69$ $AKL=0.00447$ $B4= 0.501750$
 $RHP=0.56$ $FAD=0.1750$ $B5= 0.005055$
 PENDIENTE ADIMENSIONAL= 1677.77

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.873	1.317	-0.00
2	30.	1.353	0.951	34.70
3	60.	1.165	0.819	47.22
4	90.	1.037	0.729	55.75
5	120.	0.944	0.664	61.51
6	150.	0.880	0.619	66.19
7	175.	0.838	0.589	69.02
8	210.	0.782	0.550	72.72
9	240.	0.745	0.524	75.19
10	275.	0.704	0.495	77.54
11	315.	0.671	0.472	80.12
12	375.	0.631	0.444	82.77
13	400.	0.616	0.433	83.81
14	420.	0.607	0.427	84.38
15	480.	0.580	0.409	86.18
16	540.	0.569	0.400	86.94
17	600.	0.546	0.384	89.46
18	660.	0.522	0.374	89.41
19	720.	0.523	0.368	89.58

TABLA 5.25 : Experimento C-19 (25°C)

N=400 C₀=1.076 81= 0.039045
 V=3000. CPU=0.0 82= 0.316460
 W=11.7553 CEQ=0.01044 83= 2.391388
 ALFAP=0.69 AKL=0.00447 84= 0.720326
 ROP=0.56 LAD=0.1755 85= 0.015454
 PENDIENTE ADIMENSIONAL=21140.31

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (PMOL/L)	Z
1	0.	1.530	1.076	0.0
2	10.	1.210	0.851	21.12
3	20.	0.980	0.689	36.22
4	30.	0.804	0.565	47.96
5	40.	0.687	0.483	55.65
6	60.	0.506	0.356	67.57
7	80.	0.385	0.271	75.55
8	100.	0.303	0.213	80.99
9	120.	0.246	0.173	84.74
10	140.	0.198	0.139	87.44
11	160.	0.168	0.118	89.91
12	190.	0.141	0.099	91.69
13	220.	0.118	0.093	93.19
14	250.	0.100	0.070	94.41
15	360.	0.067	0.047	96.57
16	420.	0.057	0.040	97.23
17	450.	0.046	0.032	97.98

TABLA 5.26 : Experimento C-20 (25°C)

N=400 C0=1.093 B1= 0.059006
 V=3000. CPO=0.0 B2= 0.298071
 W=11.5560 CEQ=0.01093 B3= 1.936939
 ALFAP=0.69 AKL=0.00447 B4= 0.735884
 ROP=0.56 RAD=0.1750 B5= 0.015924
 PENDIENTE ADIMENSIONAL=20858.62

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.554	1.093	0.0
2	10.	1.205	0.847	22.73
3	20.	0.979	0.689	37.43
4	30.	0.825	0.580	47.41
5	40.	0.697	0.490	55.73
6	60.	0.515	0.362	67.56
7	80.	0.424	0.298	73.47
8	100.	0.312	0.220	80.68
9	120.	0.267	0.183	83.64
10	140.	0.220	0.155	86.69
11	170.	0.176	0.124	89.55
12	200.	0.144	0.101	91.68
13	230.	0.125	0.088	92.88
14	250.	0.111	0.078	93.80
15	270.	0.100	0.070	94.54

TABLA 5.27 : Experimento C-21 (25°C)

N=400	CO=1.025	B1= 0.081992
V=3000.	CP0=0.0	B2= 0.249399
W= 8.3805	CEQ=0.01598	B3= 1.812930
ALFAP=0.69	AKL=0.00447	B4= 0.693119
ROP=0.56	RAD=0.1750	B5= 0.011610
PENDIENTE ADIMENSIONAL=18344.67		

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.458	1.025	0.0
2	10.	1.205	0.847	17.64
3	20.	1.028	0.723	29.53
4	30.	0.900	0.633	39.85
5	40.	0.754	0.558	46.28
6	60.	0.624	0.446	57.38
7	80.	0.535	0.376	64.32
8	100.	0.445	0.313	70.56
9	160.	0.300	0.211	80.67
10	215.	0.226	0.159	85.93
11	250.	0.179	0.126	89.10
12	290.	0.164	0.115	90.19
13	350.	0.127	0.089	92.76

TABLA 5.28 : Experimento C-22 (25°C)

$\lambda=400$ $C_0=0.980$ $B_1= 0.172642$
 $V=3000.$ $CPD=0.035$ $B_2= 0.104797$
 $W= 7.5664$ $CEQ=0.01598$ $B_3= 0.517623$
 $ALFAP=0.69$ $AKL=0.00447$ $B_4= 0.702600$
 $RIP=0.56$ $RAD=0.1750$ $B_5= 0.009263$
 PENDIENTE ADIMENSIONAL= 4052.48

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.354	0.980	-0.00
2	10.	1.215	0.954	13.07
3	20.	1.121	0.799	19.92
4	30.	1.027	0.722	26.76
5	50.	0.880	0.619	37.45
6	70.	0.772	0.543	45.33
7	100.	0.647	0.455	54.46
8	130.	0.550	0.387	61.51
9	160.	0.475	0.337	66.70
10	190.	0.424	0.299	70.75
11	230.	0.373	0.262	74.49
12	260.	0.346	0.243	76.45
13	320.	0.303	0.213	79.56
14	360.	0.280	0.197	91.22
15	390.	0.265	0.186	92.36

TABLA 5.29 : Experimento C-23 (40 °C)

N=400 C0=1.002 B1= 0.079521
 V=3000. CPO=0.0 B2= 0.287673
 W=10.1421 CEQ=0.00862 B3= 1.844230
 ALFAP=0.69 AKL=0.00840 B4= 0.634816
 ROP=0.56 RAD=0.1750 B5= 0.018161
 PENDIENTE ADIMENSIONAL=27665.75

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.425	1.002	-0.00
2	10.	1.082	0.761	24.26
3	20.	0.975	0.615	38.96
4	30.	0.717	0.504	50.13
5	40.	0.602	0.423	58.29
6	60.	0.457	0.321	68.55
7	90.	0.351	0.247	76.00
8	100.	0.294	0.207	80.03
9	130.	0.228	0.160	84.76
10	160.	0.182	0.129	87.98
11	190.	0.155	0.109	89.90
12	210.	0.125	0.095	91.30

TABLA 5.30 : Experimento C-24 (40°C)

$N=400$ $C_0=1.039$ $B1= 0.086761$
 $V=3000.$ $CPD=0.0$ $B2= 0.300117$
 $w= 8.0490$ $CEQ=0.01325$ $B3= 1.932949$
 $ALFAP=0.69$ $AKL=0.00840$ $B4= 0.652092$
 $ROP=0.56$ $RAD=0.1750$ $B5= 0.012714$
 PENDIENTE ADIMENSIONAL=23417.35

N	TIEMPO (MINUTOS)	C	C (MMOL/L)	Z
<hr/>				
1	0.	1.478	1.039	-0.00
2	10.	1.165	0.819	21.45
3	20.	0.981	0.690	34.02
4	30.	0.849	0.597	43.09
5	40.	0.742	0.522	50.40
6	60.	0.586	0.412	61.13
7	80.	0.484	0.340	68.15
8	100.	0.411	0.289	73.12
9	130.	0.327	0.230	78.87
10	160.	0.272	0.191	82.67
11	200.	0.219	0.154	86.28
12	230.	0.193	0.136	88.03
13	270.	0.156	0.110	90.57
14	320.	0.137	0.096	91.93
15	370.	0.138	0.097	91.64

TABLA 5.31 : Experimento C-25 (40°C)

N=400 C0=0.873 B1= 0.111205
 V=3000. CPU=0.0 B2= 0.157717
 W= 5.6401 CEQ=0.01814 B3= 1.519629
 ALFAP=0.69 AKL=0.00840 B4= 0.564059
 RCP=0.50 RAD=0.1750 B5= 0.009449
 PENDIENTE ADIMENSIONAL=20346.66

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.242	0.873	0.0
2	10.	1.062	0.747	14.74
3	20.	0.934	0.657	25.27
4	30.	0.826	0.588	33.34
5	50.	0.695	0.489	44.92
6	70.	0.590	0.415	53.58
7	90.	0.515	0.362	59.78
8	120.	0.434	0.305	66.44
9	150.	0.368	0.259	71.82
10	180.	0.326	0.229	75.33
11	230.	0.266	0.187	80.25
12	270.	0.235	0.165	82.82
13	300.	0.218	0.153	84.22
14	360.	0.185	0.133	86.56
15	420.	0.175	0.123	87.73
16	450.	0.164	0.115	88.67

TABLA 5.32 : Experimento C-26 (40°C)

N=400 CO=0.965 B1= 0.132637
 V=3000. CPD=0.0 B2= 0.224663
 W= 4.9971 CEQ=0.02790 B3= 1.893459
 ALFAP=0.69 AKL=0.00840 B4= 0.607646
 ROP=0.56 RAD=0.1750 B5= 0.006976
 PENDIENTE ADIMENSIONAL=10365.40

N	TTFMPC (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
<hr/>				
1	0.	1.372	0.965	-0.00
2	10.	1.209	0.850	12.27
3	20.	1.079	0.759	21.99
4	30.	0.953	0.698	28.49
5	50.	0.843	0.593	39.70
6	70.	0.747	0.525	46.95
7	90.	0.666	0.468	53.04
8	120.	0.570	0.401	60.19
9	150.	0.502	0.353	65.31
10	180.	0.454	0.319	68.54
11	210.	0.410	0.288	72.24
12	250.	0.361	0.254	75.87
13	300.	0.316	0.222	79.29
14	350.	0.267	0.202	81.42
15	400.	0.256	0.180	83.77
16	470.	0.228	0.160	85.50
17	510.	0.208	0.146	87.40
18	570.	0.185	0.133	89.78

TABLA 5.33 : Experimento C-27 (40°C)

N=400	CT=1.526	B1= 0.220267
V=3000.	CPD=0.0	B2= 0.446347
W= 6.0335	CEQ=0.05238	B3= 3.559070
ALFAP=0.69	AKL=0.00540	B4= 0.859228
ROP=0.56	PAD=0.1750	B5= 0.007274
PENDIENTE ADIMENSIONAL=11353.02		

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	2.170	1.526	0.0
2	10.	1.850	1.301	15.27
3	20.	1.650	1.160	24.84
4	30.	1.466	1.031	33.59
5	50.	1.252	0.880	43.84
6	70.	1.095	0.770	51.30
7	90.	0.974	0.685	57.07
8	120.	0.855	0.601	62.77
9	150.	0.759	0.533	67.39
10	180.	0.680	0.479	71.12
11	210.	0.619	0.435	74.04
12	260.	0.530	0.373	78.24
13	320.	0.474	0.333	80.56
14	380.	0.414	0.291	83.81
15	440.	0.377	0.265	85.57
16	500.	0.341	0.240	87.27
17	560.	0.310	0.219	89.76

TABLA 5.34 : Experimento C-28

N=400	CO=1.920	B1= 0.354566
V=3000.	CPD=0.019	B2= 0.607875
W= 9.7471	CFW=0.16762	B3= 4.985009
ALFAP=0.69	AKL=0.00840	B4= 0.957649
RDP=0.56	RAD=0.1750	B5= 0.009619
PENDIENTE ADIMENSIONAL= 3292.09		

N	TIEMPO (MINUTOS)	C	C (MMOL/L)	Z
1	0.	2.721	1.920	0.0
2	10.	2.335	1.642	15.86
3	20.	2.015	1.417	29.70
4	30.	1.759	1.237	38.99
5	50.	1.459	1.054	49.42
6	70.	1.381	0.971	54.15
7	100.	1.146	0.806	63.57
8	130.	0.971	0.683	70.99
9	160.	0.883	0.621	74.13
10	200.	0.759	0.562	77.49
11	230.	0.740	0.520	79.99
12	340.	0.616	0.433	84.96
13	400.	0.580	0.408	86.28
14	460.	0.533	0.375	88.17
15	560.	0.503	0.354	89.36

TABLA 5.35 : Experimento C-29

N=400	CO=1.629	B1= 0.174582
V=3000.	CPO=0.020	B2= 0.496908
W=11.3473	CEQ=0.08963	B3= 2.525999
ALFAP=0.69	AKL=0.00340	B4= 0.556196
RDP=0.56	KAD=0.1750	B5= 0.014207
PENDIENTE ADIMENSIONAL= 4740.52		

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	2.315	1.629	-0.00
2	10.	1.719	1.209	27.24
3	20.	1.472	1.036	39.49
4	30.	1.236	0.869	49.34
5	50.	0.976	0.686	61.23
6	70.	0.788	0.554	69.81
7	90.	0.658	0.463	75.73
8	120.	0.528	0.371	81.71
9	150.	0.447	0.314	85.42
10	190.	0.388	0.273	88.08
11	230.	0.323	0.234	90.62
12	350.	0.233	0.164	95.17

TABLA 5.36 : Experimento C-30 (40°C)

N=400 C₀=2.147 B1= 0.369397
 V=3000. C_{P0}=0.034 B2= 0.724882
 W=12.1963 C_{EC}=0.18569 B3= 4.073309
 ALFAP=0.69 AKL=0.00840 B4= 1.052512
 ROP=0.56 PAD=0.1750 B5= 0.012733
 PENDIENTE ADIMENSIONAL= 2581.11

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	3.054	2.147	0.0
2	10.	2.320	1.631	26.21
3	20.	1.980	1.392	38.49
4	30.	1.725	1.213	47.62
5	40.	1.557	1.095	53.64
6	60.	1.258	0.913	62.92
7	90.	1.126	0.792	69.09
8	110.	0.969	0.681	74.75
9	140.	0.826	0.581	79.84
10	170.	0.722	0.515	83.21
11	215.	0.649	0.456	86.22
12	275.	0.560	0.394	89.38
13	395.	0.566	0.399	89.18

TABLA 5.37 : Experimento C-31 (40°C)

A=400 C₀=1.069 B₁= 0.091083
 V=3000. C_{P0}=0.0 B₂= 0.361499
 W=10.7822 C_{E0}=0.00850 B₃= 2.435670
 ALFAP=0.69 AKL=0.00840 B₄= 0.607402
 RIIP=0.56 FAD=0.1750 B₅= 0.017599
 PENDIENTE ADIMENSIONAL=27737.36

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.508	1.060	0.95
2	10.	1.141	0.802	25.18
3	20.	0.910	0.640	40.45
4	30.	0.744	0.523	51.49
5	40.	0.621	0.444	59.93
6	60.	0.481	0.339	68.93
7	80.	0.375	0.264	75.51
8	100.	0.329	0.231	79.02
9	120.	0.265	0.186	83.26
10	150.	0.219	0.154	86.29
11	180.	0.191	0.134	89.17
12	210.	0.154	0.109	90.62

TABLA 5.38 : Experimento C-32 (40°C)

N=400 CO=1.335 B1= 0.478921
 V=3000. CPU=0.166 B2= 0.281469
 W= 9.8054 CFQ=0.41754 B3= 1.127549
 ALFAP=0.69 AKL=0.00840 B4= 0.574947
 ROP=0.56 RAD=0.1750 B5= 0.008962
 PENDIENTE ADIMENSIONAL= 905.68

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.866	1.335	0.0
2	10.	1.569	1.103	25.29
3	20.	1.466	1.031	33.13
4	30.	1.355	0.953	41.64
5	50.	1.227	0.863	51.45
6	70.	1.119	0.787	59.73
7	90.	1.048	0.737	65.18
8	120.	0.971	0.683	71.07
9	150.	0.910	0.640	75.75
10	180.	0.858	0.603	79.79
11	240.	0.795	0.559	84.58
12	300.	0.748	0.526	88.18
13	360.	0.742	0.522	89.61
14	420.	0.712	0.501	90.50
15	480.	0.636	0.482	92.57
16	640.	0.651	0.458	95.59

TABLA 5.39 : Experimento C-33 (40°C)

N=400 C₀=1.665 B1= 0.461561
 V=3000. C_{P0}=0.090 B2= 0.143652
 W= 9.4117 C_{EQ}=0.36035 B3= 1.441039
 ALFAP=0.69 AKL=0.00940 B4= 1.050540
 ROP=0.56 RAD=0.1750 B5= 0.005948
 PENDIENTE ADIMENSIONAL= 1233.84

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
<hr/>				
1	0.	2.354	1.655	0.77
2	10.	2.226	1.565	7.66
3	20.	2.095	1.473	14.72
4	30.	1.980	1.392	20.93
5	50.	1.791	1.259	31.12
6	70.	1.681	1.182	37.02
7	90.	1.540	1.083	44.61
8	120.	1.397	0.982	52.35
9	150.	1.279	0.899	58.71
10	180.	1.185	0.833	63.77
11	240.	1.025	0.721	72.36
12	300.	0.912	0.641	78.49
13	360.	0.855	0.601	81.55
14	420.	0.796	0.560	84.70
15	480.	0.744	0.523	87.53
16	640.	0.676	0.475	91.21

TABLA 5.40 : Experimento C-34 (10°C)

N=400 CO=0.956 B1= 0.062851
 V=3000. CPO=0.0 B2= 0.148691
 W= 8.9082 CEQ=0.00548 B3= 1.227372
 ALFAP=0.69 AKL=0.00170 B4= 0.744567
 RHP=0.56 RAD=0.1750 B5= 0.009249
 PENDIENTE ADIMENSIONAL=47408.64

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (PMOL/L)	Z
<hr/>				
1	0.	1.360	0.956	-0.00
2	10.	1.156	0.941	12.10
3	20.	1.062	0.747	21.99
4	40.	0.859	0.604	37.03
5	60.	0.730	0.513	46.61
6	80.	0.603	0.424	55.57
7	110.	0.461	0.338	65.02
8	140.	0.391	0.275	71.64
9	170.	0.323	0.227	76.69
10	210.	0.263	0.185	81.11
11	270.	0.191	0.134	86.48
12	365.	0.127	0.089	91.21
13	400.	0.111	0.078	92.37

TABLA 5.41 : Experimento C-35 (10°C)

N=400	C0=0.899	B1= 0.160315
V=3000.	CPU=0.0	B2= 0.097369
W= 4.6659	CEQ=0.01665	B3= 0.008381
ALFAP=0.69	AKL=0.00170	B4= 0.641302
RIP=0.56	PAD=0.1750	B5= 0.005416
PENDIENTE ADIMENSIONAL=27653.66		

N	T TEMPC (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.279	0.899	-0.00
2	10.	1.182	0.832	7.59
3	20.	1.111	0.781	13.27
4	40.	0.986	0.693	23.35
5	60.	0.902	0.635	29.92
6	80.	0.833	0.566	35.47
7	120.	0.705	0.496	45.67
8	160.	0.620	0.436	52.47
9	200.	0.545	0.383	58.48
10	240.	0.485	0.341	63.24
11	300.	0.415	0.292	68.79
12	360.	0.366	0.257	72.76
13	420.	0.321	0.226	76.27
14	480.	0.292	0.205	78.65
15	540.	0.277	0.195	79.75
16	600.	0.269	0.189	80.47

TABLA 5.42 : Experimento C-36 (10°C)

N=400	C(0)=0.968	B1= 0.081624
V=3000.	CPD=0.0	B2= 0.172734
w= 6.9234	CEQ=0.00872	B3= 1.587210
ALFAP=0.69	AKL=0.00170	B4= 0.713579
FDP=0.56	RAC=0.1750	B5= 0.005966
PENDIENTE ADIMENSIONAL=38687.53		

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.377	0.968	-0.00
2	10.	1.249	0.878	9.38
3	20.	1.142	0.804	17.10
4	30.	1.045	0.735	24.29
5	40.	0.969	0.681	29.92
6	60.	0.843	0.593	39.09
7	80.	0.764	0.537	44.93
8	120.	0.622	0.437	55.35
9	140.	0.570	0.401	59.11
10	200.	0.447	0.314	68.18
11	260.	0.360	0.253	74.54
12	300.	0.287	0.202	79.95
13	390.	0.219	0.154	84.86
14	450.	0.192	0.135	86.84
15	510.	0.172	0.121	88.30
16	570.	0.144	0.101	90.38

TABLA 5.43 : Experimento C-37 (10°C)

N=400	CO=1.088	B1= 0.090274
V=3000.	CPD=0.0	B2= 0.167232
W= 8.0399	CEQ=0.00922	B3= 1.576905
ALFAP=0.69	AKL=0.00170	B4= 0.830623
RUP=0.56	PAD=0.1750	B5= 0.008165
PENDIENTE ADIMENSIONAL=39780.95		

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (PMOL/L)	Z
1	0.	1.547	1.088	0.0
2	10.	1.397	0.992	9.82
3	20.	1.246	0.876	19.63
4	30.	1.136	0.799	26.76
5	40.	1.037	0.729	33.25
6	60.	0.880	0.619	43.43
7	90.	0.751	0.529	51.86
8	100.	0.658	0.463	57.98
9	140.	0.528	0.370	66.50
10	180.	0.425	0.299	73.07
11	240.	0.314	0.221	80.29
12	300.	0.247	0.174	84.65
13	360.	0.199	0.140	87.80
14	420.	0.168	0.118	89.93
15	450.	0.149	0.105	91.04

TABLA 5.44 : Experimento C-38 (10°C)

N=400	CO=0.978	B1= 0.054014
V=3000.	CP0=0.0	B2= 0.127235
w=10.6150	CEQ=0.00429	B3= 1.133006
ALFAP=0.69	AKL=0.00170	B4= 0.794679
RDP=0.56	AD0=0.1750	B5= 0.012256
PENDIENTE ADIMENSIONAL=52061.16		

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (PMOL/L)	Z
1	0.	1.351	0.978	-0.00
2	10.	1.209	0.850	13.15
3	20.	1.042	0.733	25.16
4	30.	0.907	0.638	34.92
5	40.	0.804	0.565	42.42
6	60.	0.646	0.454	53.81
7	80.	0.522	0.367	62.75
8	100.	0.422	0.297	69.54
9	120.	0.346	0.243	75.49
10	150.	0.266	0.187	81.24
11	180.	0.215	0.151	84.53
12	210.	0.174	0.122	87.91
13	250.	0.139	0.097	90.48
14	300.	0.117	0.082	92.02
15	400.	0.080	0.056	94.69

TABLA 5.45 : Experimento C-39 (10°C)

N=400 CN=0.992 B1= 0.063568
 V=3000. CPD=0.0 B2= 0.169195
 W= 9.7125 CFQ=0.00506 B3= 1.241968
 ALFAP=0.69 AKL=0.00170 B4= 0.759106
 ROP=0.56 RAD=0.1750 B5= 0.010459
 PENDIENTE ADIMENSIONAL=48896.12

N	TIEMPO (MINUTOS)	D	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.411	0.992	-0.00
2	10.	1.205	0.947	14.69
3	20.	1.060	0.745	25.03
4	30.	0.942	0.662	33.44
5	40.	0.842	0.592	40.53
6	60.	0.684	0.481	51.78
7	80.	0.565	0.400	59.98
8	110.	0.444	0.312	68.50
9	140.	0.348	0.245	75.69
10	170.	0.292	0.205	79.74
11	210.	0.223	0.164	83.90
12	260.	0.181	0.127	87.64
13	330.	0.124	0.094	90.59
14	400.	0.102	0.072	93.22
15	470.	0.090	0.063	94.13

TABLA 5.46 : Experimento C-40 (10°C)

N=400	CN=0.960	B1= 0.079263
V=3000.	CPQ=0.0	B2= 0.120561
W= 8.3463	CEQ=0.00616	B3= 0.843961
ALFAP=0.69	AKL=0.00170	B4= 0.761141
ROP=0.56	RAD=0.1750	B5= 0.000000
PENDIENTE ADIMENSIONAL=45171.27		

N	TIEMPO (MINUTOS)	C	C (MMOL/L)	Z
1	0.	1.365	0.960	-0.00
2	10.	1.192	0.839	12.79
3	20.	1.072	0.754	21.60
4	30.	0.946	0.665	30.53
5	50.	0.788	0.554	42.56
6	70.	0.661	0.465	51.50
7	90.	0.566	0.399	58.42
8	120.	0.447	0.314	67.73
9	150.	0.361	0.254	74.02
10	200.	0.272	0.191	80.62
11	250.	0.209	0.147	85.23
12	310.	0.165	0.116	89.49
13	370.	0.139	0.099	90.37
14	430.	0.124	0.087	91.52

6. DISCUSION DE RESULTADOS

En este apartado se desarrolla la discusión e interpretación de los resultados alcanzados tanto en los experimentos de equilibrio como en los cinéticos, que han conducido a las isothermas de adsorción y a los correspondientes coeficientes de difusión interna.

6.1 ISOTHERMAS DE EQUILIBRIO

6.1.1 AJUSTE DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES A LAS ECUACIONES TEÓRICAS.

Los experimentos de equilibrio cuyos resultados se resumen en el apartado 5, condujeron a la obtención de las isothermas de equilibrio del sistema fenol-carbón activo AC-35 de 3 y 5 mm de diámetro a la temperatura de 10, 25 y 40°C.

Las isothermas obtenidas son del tipo L-2 de la clasificación de Giles, y su forma coincide con las obtenidas por otros autores para sistemas similares (39,86). Los puntos experimentales de equilibrio se ajustaron mediante un programa de cálculo de regresión no lineal (Apéndice 9-4) a las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Prausnitz. La ecuación de Langmuir se expresó explícitamente en función de la concentración de adsorbato en la fase sólida:

$$n = \frac{b \cdot v \cdot c}{b + v \cdot c} \quad (6.1)$$

siendo v un nuevo parámetro que surge al expresar el clásico: fracción de superficie adsorbente cubierta por el adsorbato, en la ecuación de Langmuir en función del número de moles de adsorbato por unidad de peso de adsorbente, n , de acuerdo con la ecuación (2.3).

Las ecuaciones de Freundlich y Prausnitz a las que ya se ha aludido previamente en el apartado (2.4.1) son las siguientes:

Ecuación de Freundlich: $n = b \cdot c^{1/e}$ (6.2)

Ecuación de Prausnitz: $\frac{1}{n} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{1}{b \cdot c^{1/e}}$ (6.3)

En las tablas 6.1 y 6.2 se detallan los valores de los parámetros de las ecuaciones (6.2) a (6.3) obtenidos en el ajuste indicado para cada temperatura y carbón activo. Para cada uno de los parámetros se expresa también su valor medio, así como los márgenes de error y validez de las mismas.

En la tabla 6.3 se indican una serie de parámetros indicativos de los errores y desviaciones de cada una de las isothermas. Se distinguen tres tipos de desviaciones y errores en el ajuste de los puntos experimentales de equilibrio a las ecuaciones teóricas:

- Desviación media D: Diferencia media entre los valores de la concentración de fenol en la fase sólida calculada experimentalmente, y mediante el ajuste de regresión no lineal:

$$D = \sum_{i=1}^N \frac{|n_i \text{ exp} - n_i \text{ calc}|}{N} \quad (\text{mmol/g}) \quad (6.4)$$

- Sumatorio de las diferencias entre las concentraciones en la fase sólida experimentales y calculadas mediante el ajuste de regresión no lineal en cada punto elevado al cuadrado:

$$PHI = \sum_{i=1}^N (n_i \text{ exp} - n_i \text{ calc})^2 \quad (\text{mmol/g})^2 \quad (6.5)$$

- Error relativo E_r : Grado de dispersión de la concentración en la fase sólida.

$$E_r = \frac{D}{n_{\text{media}}} \times 100 \quad (6.6)$$

	LANGMUIR		FREUNDLICH		PRAUSNITZ		
T	b	v	b	1/e	a	b	1/e
10	$2,03 \pm 0,073$	$0,09 \pm 0,015$	$1,86 \pm 0,012$	$0,24 \pm 0,005$	$118 \pm 17,5$	$1,89 \pm 0,014$	$0,212 \pm 0,006$
25	$1,83 \pm 0,059$	$0,09 \pm 0,009$	$1,82 \pm 0,038$	$0,32 \pm 0,013$	$41 \pm 4,70$	$1,83 \pm 0,025$	$0,20 \pm 0,037$
40	$1,80 \pm 0,054$	$0,09 \pm 0,012$	$1,62 \pm 0,014$	$0,25 \pm 0,007$	$60 \pm 8,26$	$1,68 \pm 0,016$	$0,19 \pm 0,010$
°C	1/g		1/g		1/g	1/g	

TABLA 6.1 : Parámetros obtenidos con el carbón AC-35-3 mm ϕ .

T	LANGMUIR		FREUNDLICH		PRAUSNITZ		
	b	v	b	1/e	a	b	1/e
10	$1,74 \pm 0,055$	$0,09 \pm 0,012$	$1,70 \pm 0,013$	$0,281 \pm 0,006$	$111 \pm 21,8$	$1,72 \pm 0,014$	$0,25 \pm 0,01$
25	$1,77 \pm 0,06$	$0,09 \pm 0,015$	$1,64 \pm 0,011$	$0,282 \pm 0,054$	$158 \pm 21,2$	$1,66 \pm 0,016$	$0,26 \pm 0,006$
40	$1,71 \pm 0,06$	$0,12 \pm 0,013$	$1,59 \pm 0,022$	$0,292 \pm 0,009$	$38 \pm 4,48$	$1,65 \pm 0,013$	$0,20 \pm 0,011$
°C	1/g		1/g		1/g	1/g	

TABLA 6.2 : Parámetros obtenidos con el carbón AC-35-5 mm Ø.

TABLA 6.3

40°C	D	PHI	E _r
PRAUSNITZ	0,0245	0,014	1,95
FREUNDLICH	0,0342	0,044	2,72
LANGMUIR	0,0942	0,239	7,51
25°C			
PRAUSNITZ	0,0381	0,025	3,90
FREUNDLICH	0,0552	0,113	5,65
LANGMUIR	0,0675	0,143	6,91
10°C			
PRAUSNITZ	0,0218	0,016	1,11
FREUNDLICH	0,0316	0,021	1,62
LANGMUIR	0,1090	0,354	5,58

Carbón activo AC-35-3 mm Ø



BIBLIOTECA

TABLA 6.3 (continuación)

40°C	D	PHI	E _r
PRAUSNITZ	0,0209	0,012	1,95
FREUNDLICH	0,0405	0,046	3,79
LANGMUIR	0,0629	0,143	5,89
25°C			
PRAUSNITZ	0,0298	0,038	2,63
FREUNDLICH	0,0311	0,035	2,74
LANGMUIR	0,1146	0,536	10,14
10°C			
PRAUSNITZ	0,0222	0,014	1,86
FREUNDLICH	0,0260	0,021	2,18
LANGMUIR	0,0970	0,197	8,14

Carbón activo AC-35-5 mm Ø

siendo la concentración media, n_{media} , el cociente de la suma de las concentraciones de equilibrio en la fase sólida, experimentales por el número total de puntos.

En todas las isothermas obtenidas se observa que la desviación media, el PHI y el error relativo, E_r , son mucho mayores para el ajuste con la ecuación de Langmuir que con las de Freundlich y Prausnitz, siendo mínimos en el caso de la última

$$D_{Prausnitz} < D_{Freundlich} < D_{Langmuir}$$

En las figuras 6.1 a 6.6 se han representado gráficamente las curvas obtenidas mediante el ajuste con las tres isothermas teóricas y los puntos experimentales de cada una de ellas. Se puede observar que la isoterma de Langmuir no se ajusta a los datos experimentales de una forma tan precisa como las de Freundlich y Prausnitz. Por otra parte, estas dos isothermas presentan desviaciones parecidas, aunque siempre es la de Prausnitz la que proporciona el menor valor de E_r .

6.1.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CAPACIDAD DE ADSORCION

En las figuras 6.7 y 6.8 se han representado los datos experimentales ajustados por la ecuación de Prausnitz a 10, 25 y 40°C en escala logarítmica. Puede observarse que la capacidad de adsorción del carbón activo disminuye al aumentar la temperatura.

El análisis de esta influencia induce a pensar que el aumento de la energía cinética con la temperatura y por lo tanto también el de la velocidad de las moléculas de fenol, provocaría un mayor número de choques por unidad de tiempo sobre la superficie del carbón activo.

Si disminuye la temperatura las moléculas de adsorbato se moverán con menor velocidad, disminuyendo la importancia de sus repulsiones. Las moléculas adsorbidas no podrán aumentar su energía por choque con las moléculas no adsorbidas, lo cual dificultará la desorción de

las mismas, lo que a su vez aumentaría su capacidad de adsorción.

Un análisis de los valores de los parámetros obtenidos para los isothermas a las tres temperaturas, confirma que existe una disminución de las interacciones repulsivas entre las moléculas de fenol y la superficie del adsorbente, a medida que disminuye la temperatura.

Efectivamente, a medida que disminuye la temperatura aumenta el parámetro b , es decir, de acuerdo con su significado físico explicado en el apartado 2.4.1, disminuye la magnitud de las repulsiones entre las moléculas de fenol en la disolución y la superficie del adsorbente, y la magnitud de las repulsiones entre las moléculas de fenol en la disolución y las ya adsorbidas. Así, en las tablas 6.1 y 6.2 puede observarse la variación de este parámetro b de la ecuación de Prausnitz.

1,681 (40°C) < 1,833 (25°C) < 1,895 (10°C) AC-35-2 mmØ

1,649 (40°C) < 1.664 (25°C) < 1.725 (10°C) AC-35-5 mmØ

A su vez, el parámetro $1/e$, que expresa la magnitud de las interacciones entre las propias moléculas de fenol adsorbidas sobre el carbón activo, y que en el caso del fenol son repulsivas (al ser menor que 1) tienen valores similares aunque ligeramente decrecientes con la temperatura. La disminución de este parámetro indica que la adsorción de fenol sobre carbón activo no es de naturaleza puramente culombiana, sino que como ya se indicó en la Introducción, hay un cierto grado de especificidad en la interacción adsorbato-adsorbente, no pudiendo considerar por tanto como una simple adsorción física.

Representando graficamente las concentraciones en la fase sólida frente a las concentraciones reducidas de la fase líquida (concentración/concentración de saturación) fig. (6.9) se comprueba que no se cumple para el fenol la regla de Traube (37), según la

cual las isothermas reducidas a diversas temperaturas deberían coincidir. Matemáticamente la regla de Traube se puede expresar como:

$$K \cdot C_s = \text{constante} \quad (6.7)$$

siendo C_s la solubilidad del soluto, y K el coeficiente de partición disolución-superficie. (El uso de concentraciones reducidas normaliza la cantidad de energía requerida para llevar a una molécula de soluto desde el seno del líquido a la superficie de la disolución. Esta normalización es válida únicamente para disoluciones diluidas).

El hecho de que no se cumpla la regla de Traube para el sistema estudiado, confirma la naturaleza de la adsorción de fenol sobre carbón activo, según un mecanismo de formación de enlaces del tipo "donor-aceptor" entre el anillo aromático del fenol y la superficie grafitica de los microcristales que forman el carbón activo. Un comportamiento similar ha sido observado en la bibliografía para el sistema p-nitrofenol-carbón activo (37,81).

6.1.3 VALIDEZ DE LAS ECUACIONES TEORICAS DEL EQUILIBRIO DE ADSORCION

Como ya se ha indicado anteriormente, la ecuación de Prausnitz es la que mejor se ajusta a los datos experimentales. A continuación se hace una breve discusión sobre la validez de las tres ecuaciones utilizadas (Langmuir, Freundlich y Prausnitz) que confirman los datos y resultados anteriormente obtenidos.

La ecuación de Langmuir no reproduce bien los datos experimentales del fenol sobre carbón activo, debido a que no se cumplen en la realidad las hipótesis sobre las que ésta ecuación fue formulada, es decir, no se cumple la suposición de que la superficie del adsorbente consta de centros activos de igual actividad, ni tampoco de que

no existe ningún tipo de interacción entre las moléculas de adsorbato y entre éstas y el adsorbente. Teóricamente debería formarse una monocapa, cuando en realidad se puede comprobar calculando los valores asintóticos de la ecuación de Langmuir, que la máxima fracción de superficie cubierta alcanzada en las isothermas en estudio, no llega a la unidad.

Las ecuaciones de Freundlich y Prausnitz, suponen una superficie heterogénea, y la existencia de interacciones de repulsión entre las moléculas, considerando además que la capacidad de adsorción varía con la temperatura. La inclusión de estas nuevas hipótesis, más realistas que las de Langmuir, explican el mejor ajuste de las isothermas de equilibrio de Freundlich y Prausnitz.

La ecuación de Prausnitz es, en realidad, una combinación lineal de dos términos, uno equivalente a la ecuación de Freundlich, y otro término que representa las interacciones a dilución infinita. Este último se hace imprescindible, ya que la ecuación de Freundlich resulta válida para elevadas concentraciones, pero no para pequeñas concentraciones, para las que se aprecian notables desviaciones. Dicha circunstancia se puede observar en las figuras 6.10 y 6.11, en las que se ha representado en papel doble logarítmico la ecuación de Freundlich junto a los datos experimentales. Se puede observar que los puntos de baja concentración se desvían de la recta, necesiéndose una segunda recta de distinta pendiente para ajustarlos adecuadamente. En las figuras 6.12 y 6.13 la recta inicial se ha dividido en dos tramos, que corresponden a valores diferentes del parámetro e de la ecuación de Freundlich y que tiene por tanto una pendiente ($1/e$) distinta.

Estos valores se han calculado numéricamente para las isothermas de 25 y 40°C del carbón AC-35 de 5 mm de diámetro, resultando ser:

$$40^{\circ}\text{C} : \quad 1/e_1 = 0,406 \quad ; \quad 1/e_2 = 0,203$$

$$25^{\circ}\text{C} : \quad 1/e_1 = 0,337 \quad ; \quad 1/e_2 = 0,259$$

Se pone así de manifiesto que el parámetro e de la ecuación de Freundlich no es constante, aumentando al hacerse mayor la concentración en la fase sólida. En la zona de bajas concentraciones es donde más claramente se observa este aumento, ya que en ella las pendientes de la curva de equilibrio son más elevadas y concretamente, para pequeños incrementos de C , los correspondientes incrementos de n son grandes.

Al representar el parámetro e , la magnitud de las interacciones repulsivas entre las moléculas de fenol adsorbidas, su aumento con la concentración, significará un aumento en la magnitud de estas interacciones entre las moléculas retenidas en la superficie. Resulta lógico que cuando aumenta el grado de recubrimiento y esten más próximas las moléculas del fenol adsorbente, aumenten estas interacciones. La ecuación de Prausnitz tiene en cuenta esta variación del parámetro e con la concentración, incluyendo un nuevo parámetro a , que hace que se ajuste mejor a la naturaleza del fenómeno.

Como se verá más adelante en el apartado 6.3, el valor de la pendiente de la isoterma de equilibrio, es uno de los parámetros necesarios para la determinación de los valores del coeficiente de difusión interna, D_i . La ecuación de Freundlich, a bajas concentraciones, proporciona valores de la pendiente mucho más elevados que la ecuación de Prausnitz, por lo que no resulta útil su utilización en el modelo matemático que calcula los valores del coeficiente de difusión interna D_i .

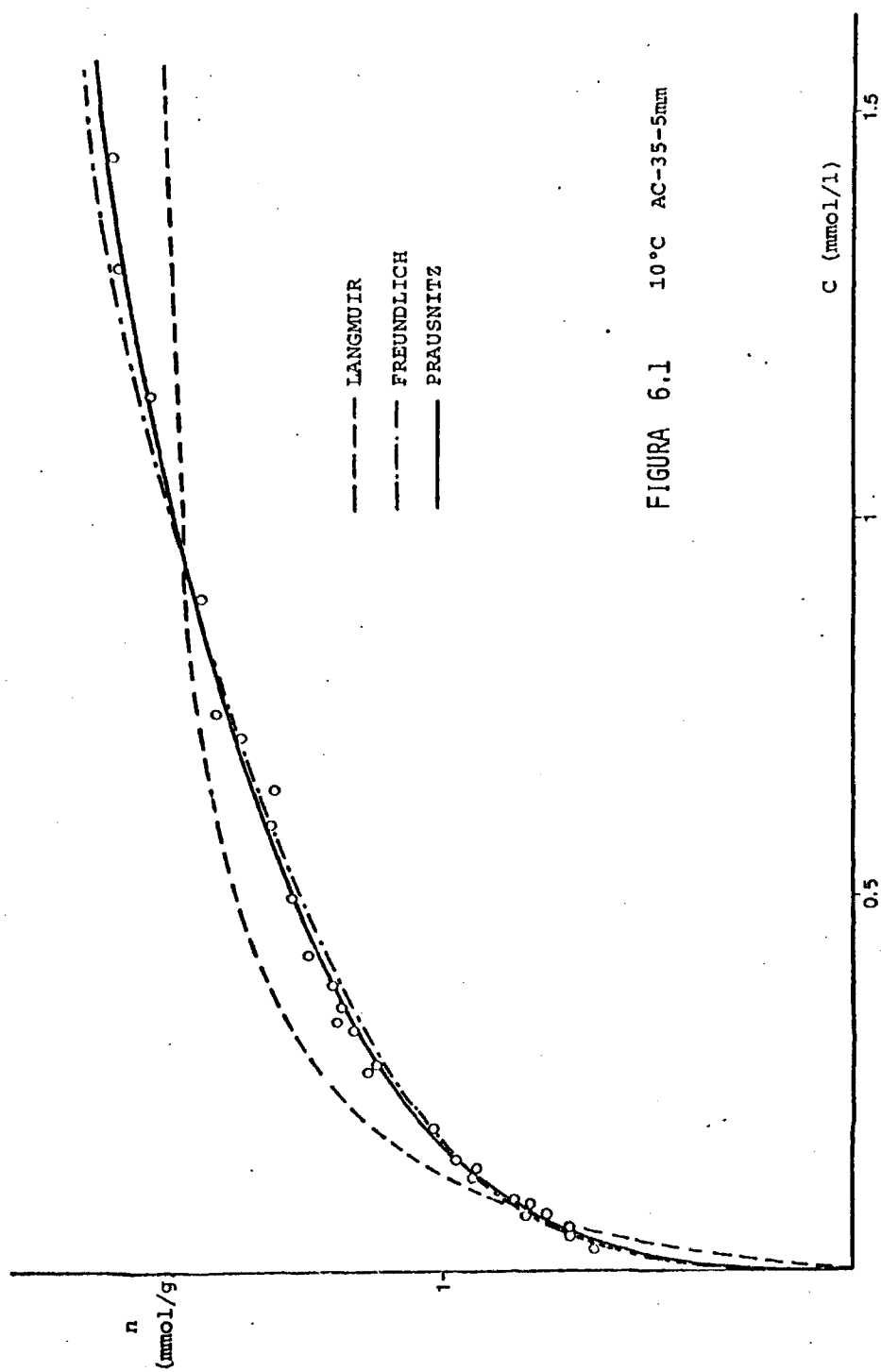
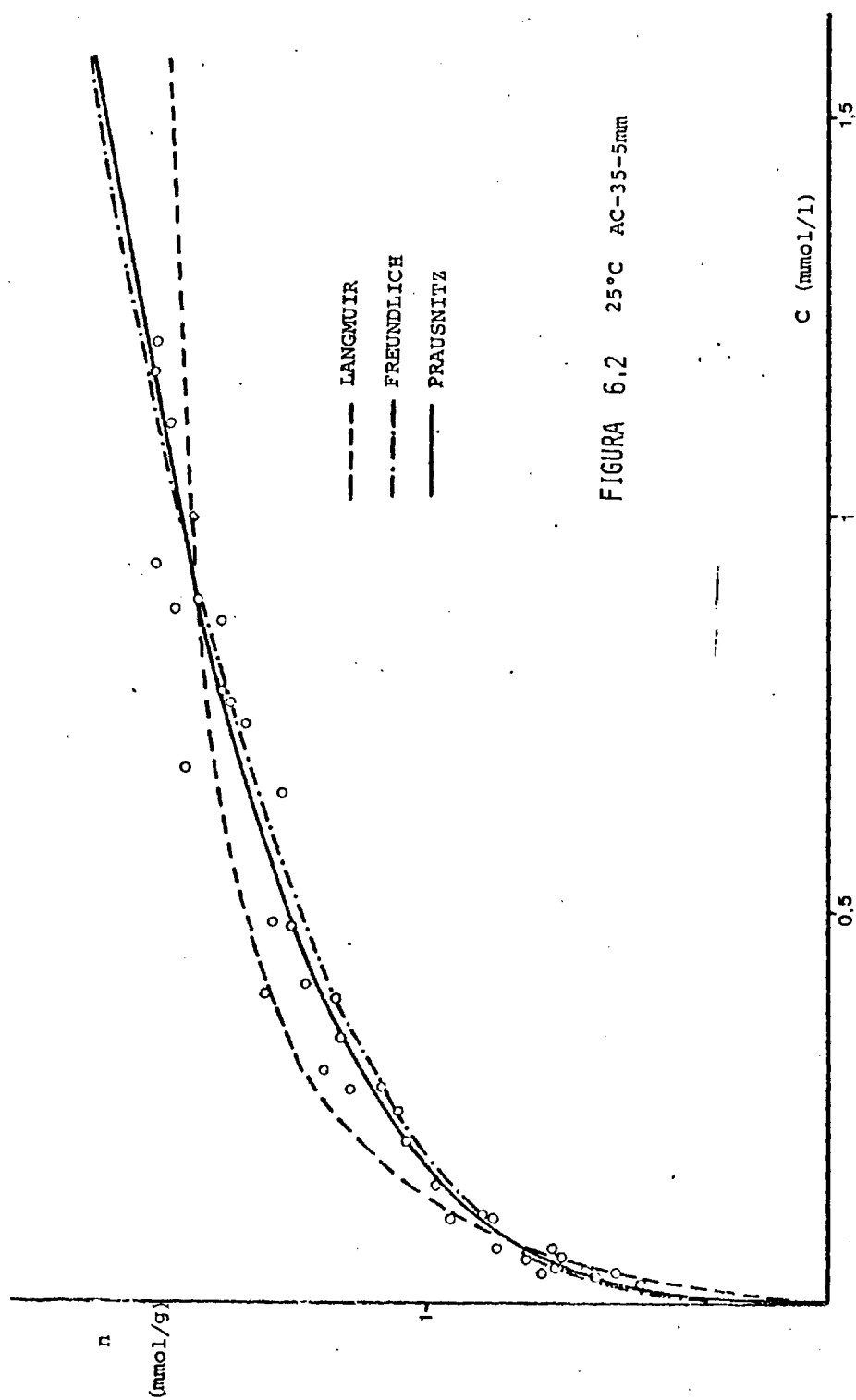
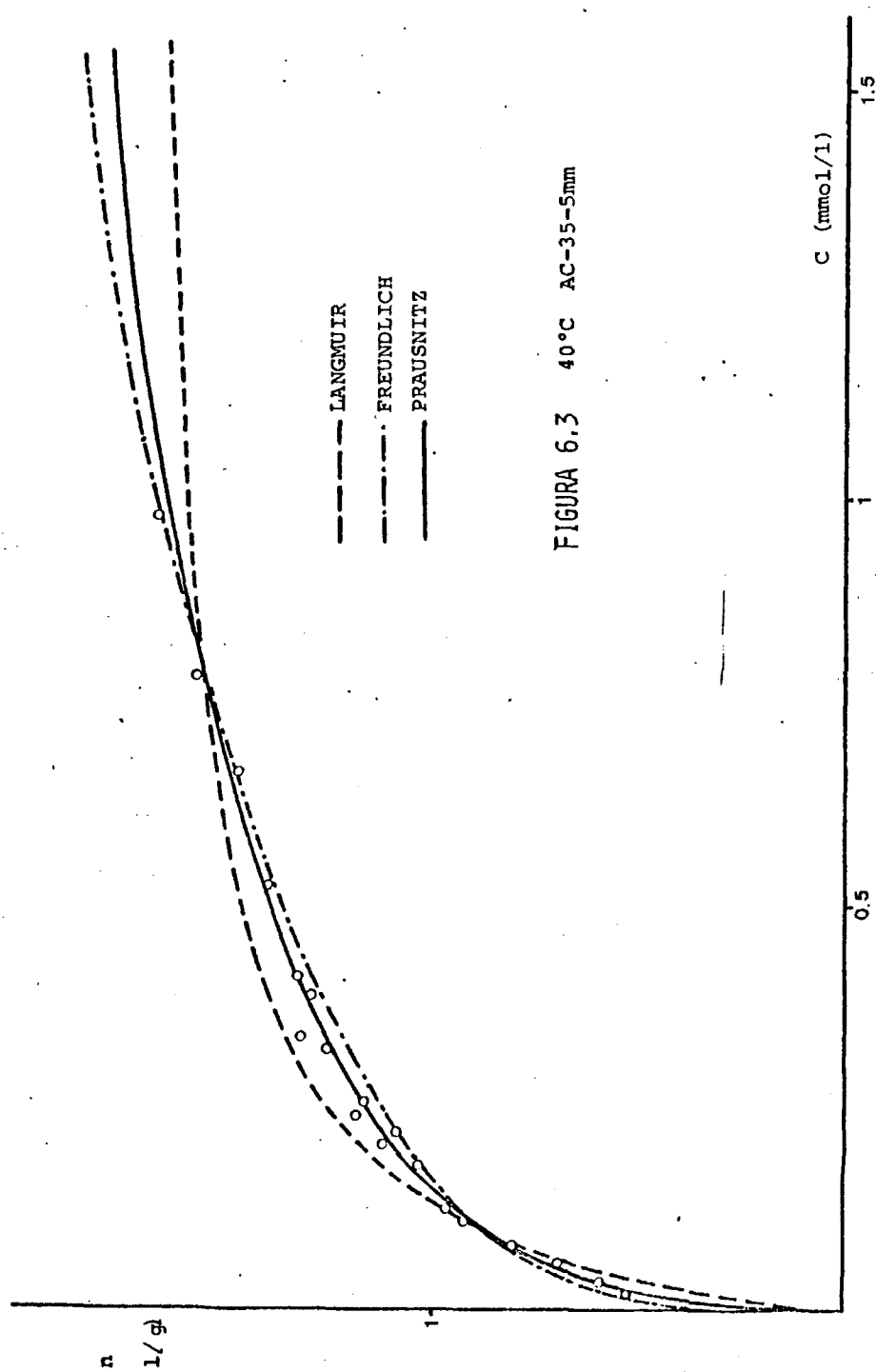


FIGURA 6.1 10°C AC-35-5mm





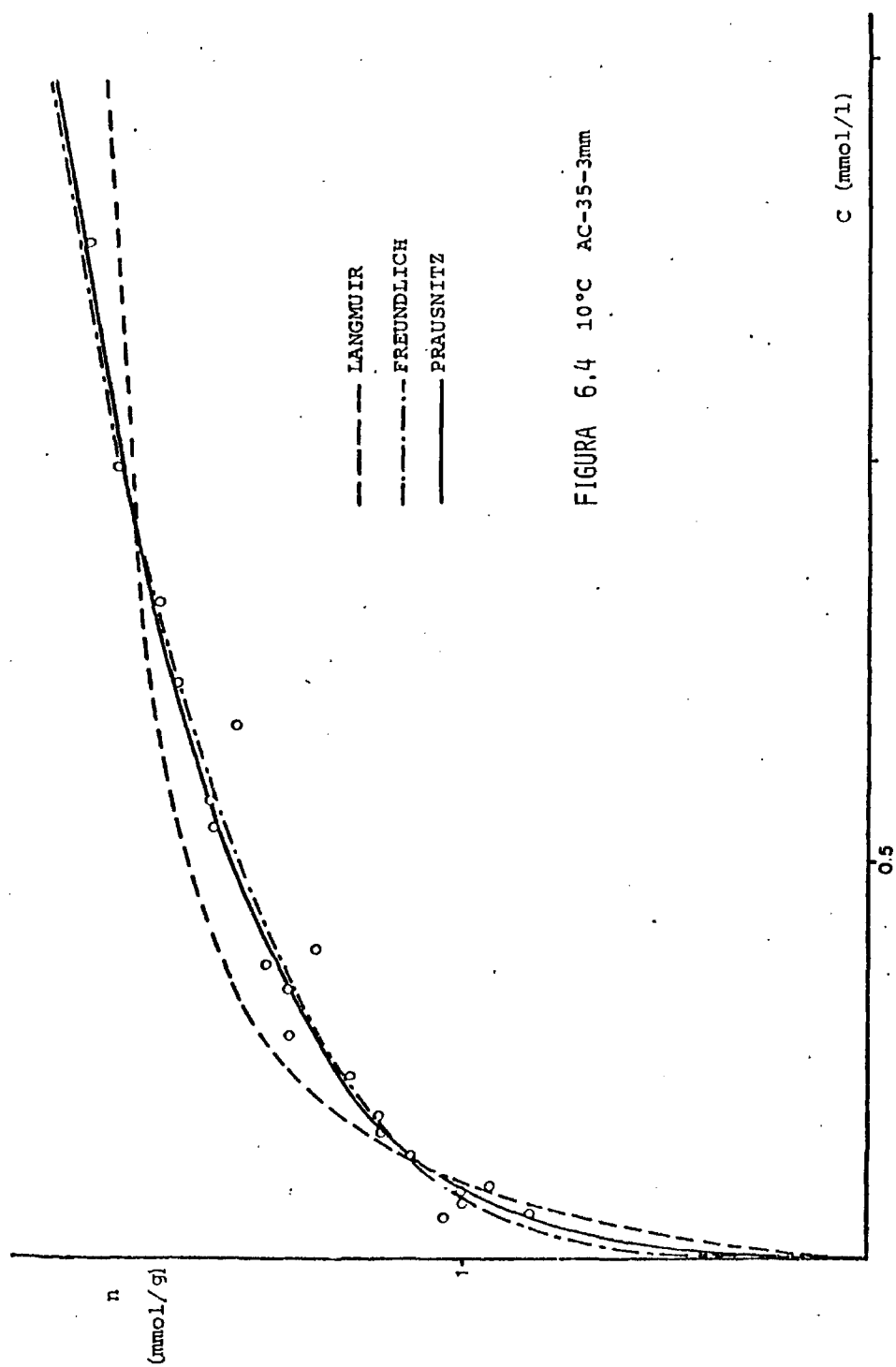


FIGURA 6.4 10°C AC-35-3mm

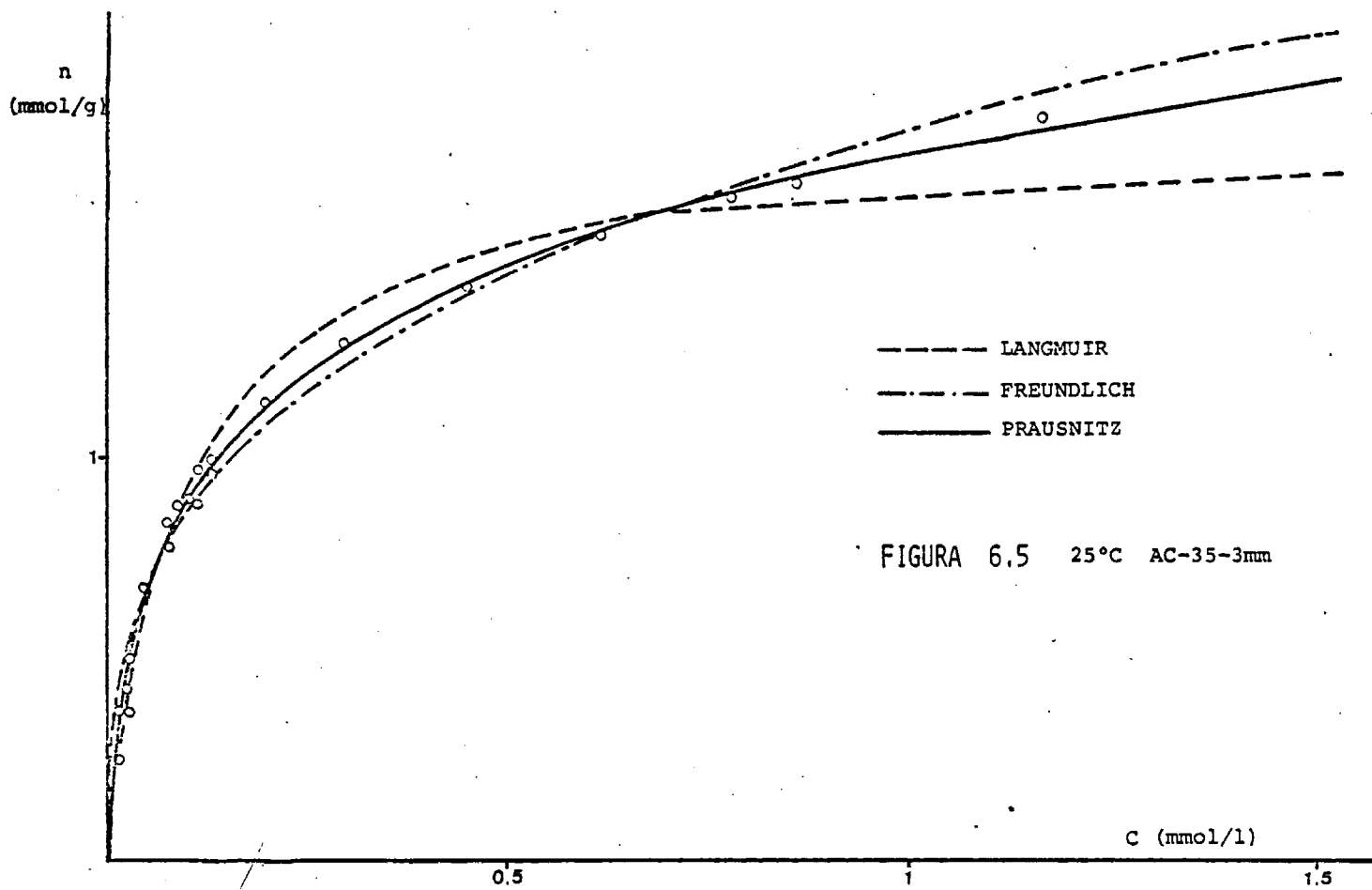


FIGURA 6.5 25°C AC-35-3mm

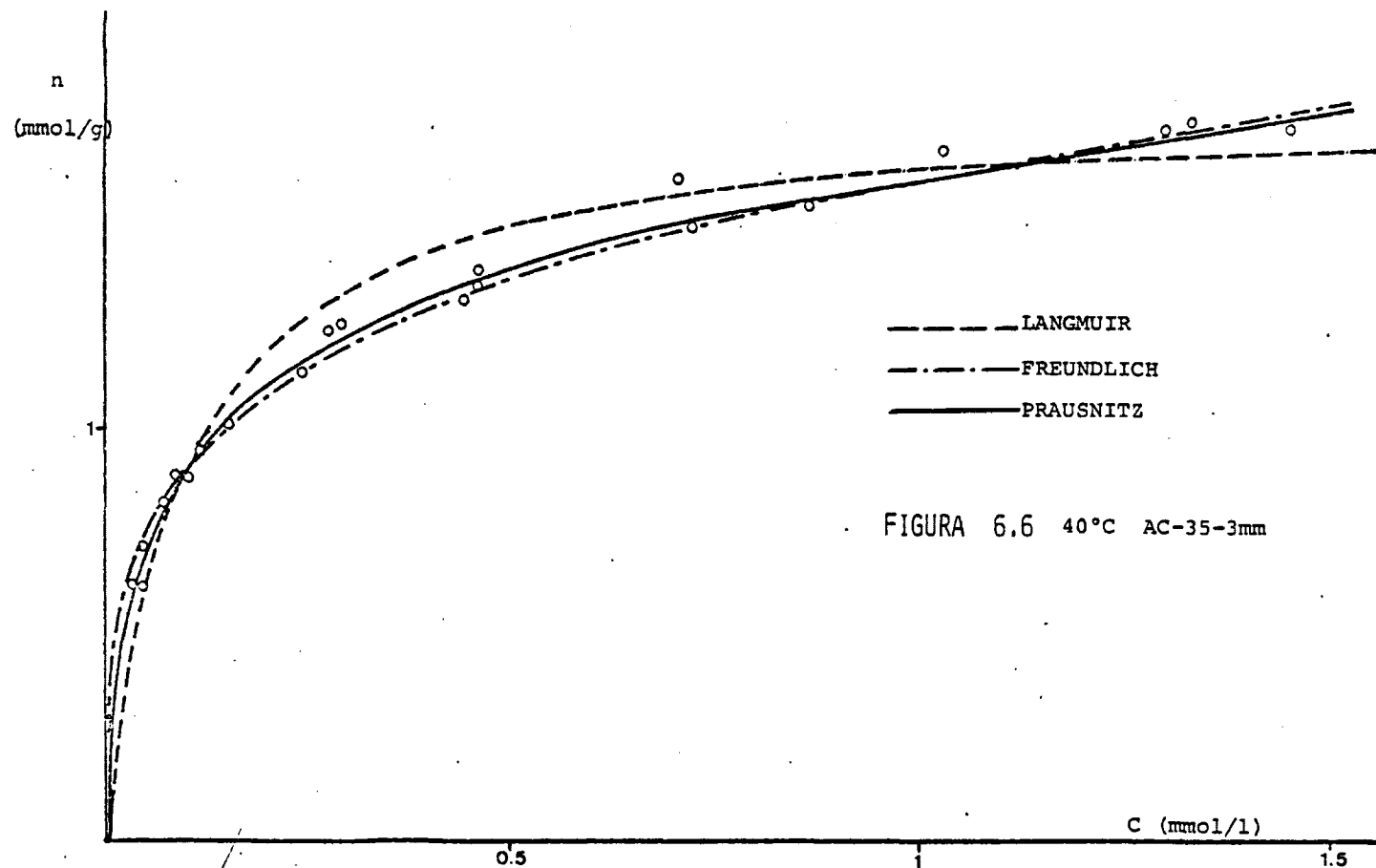


FIGURA 6.6 40°C AC-35-3mm

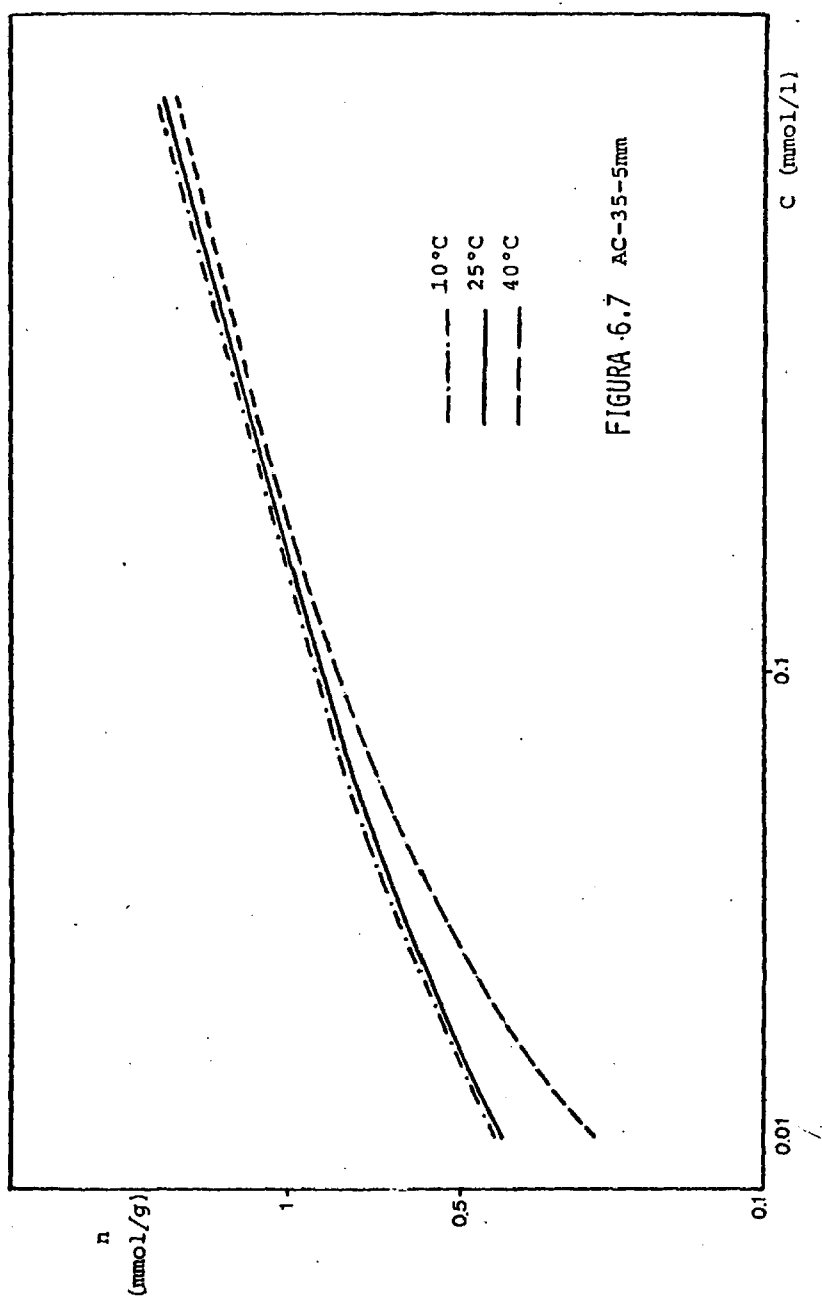
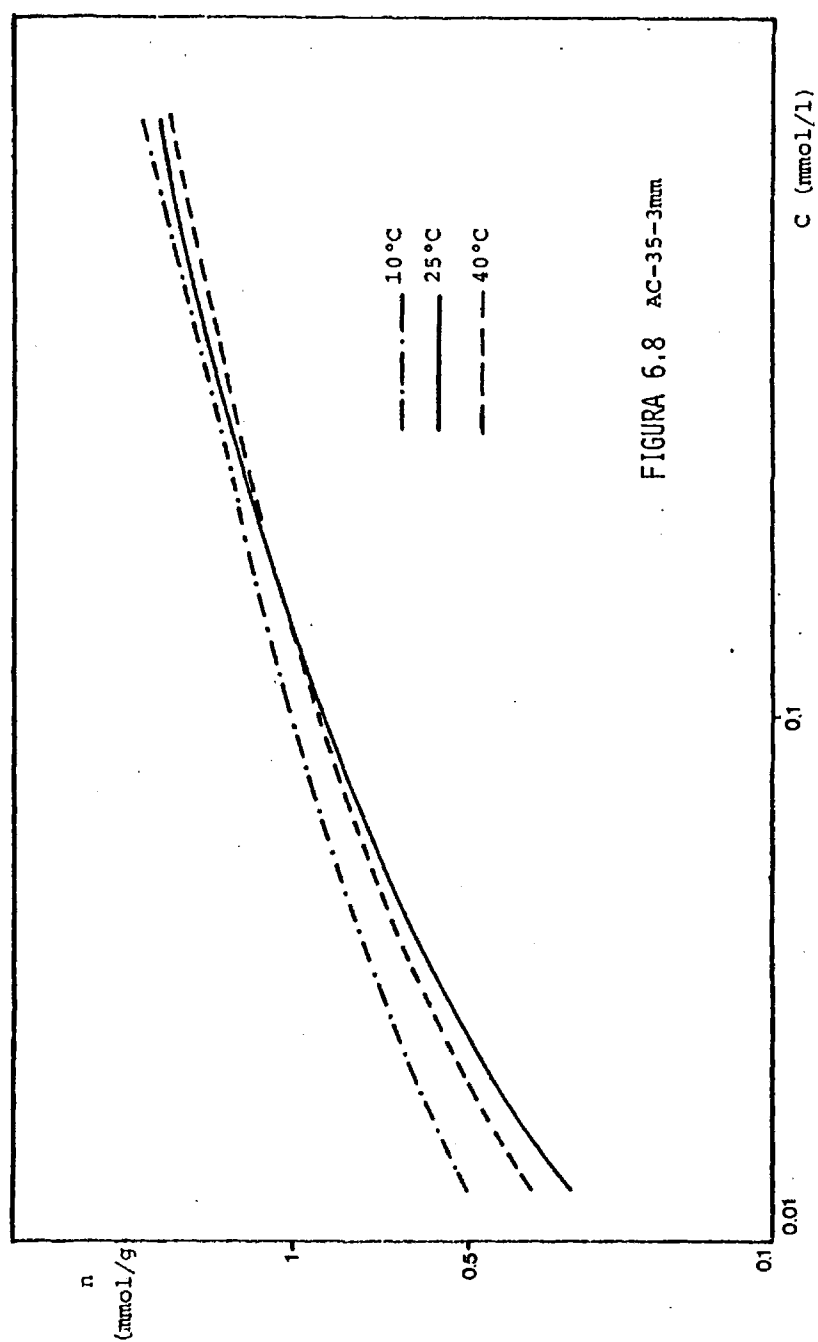


FIGURA 6.7 AC-35-5mm



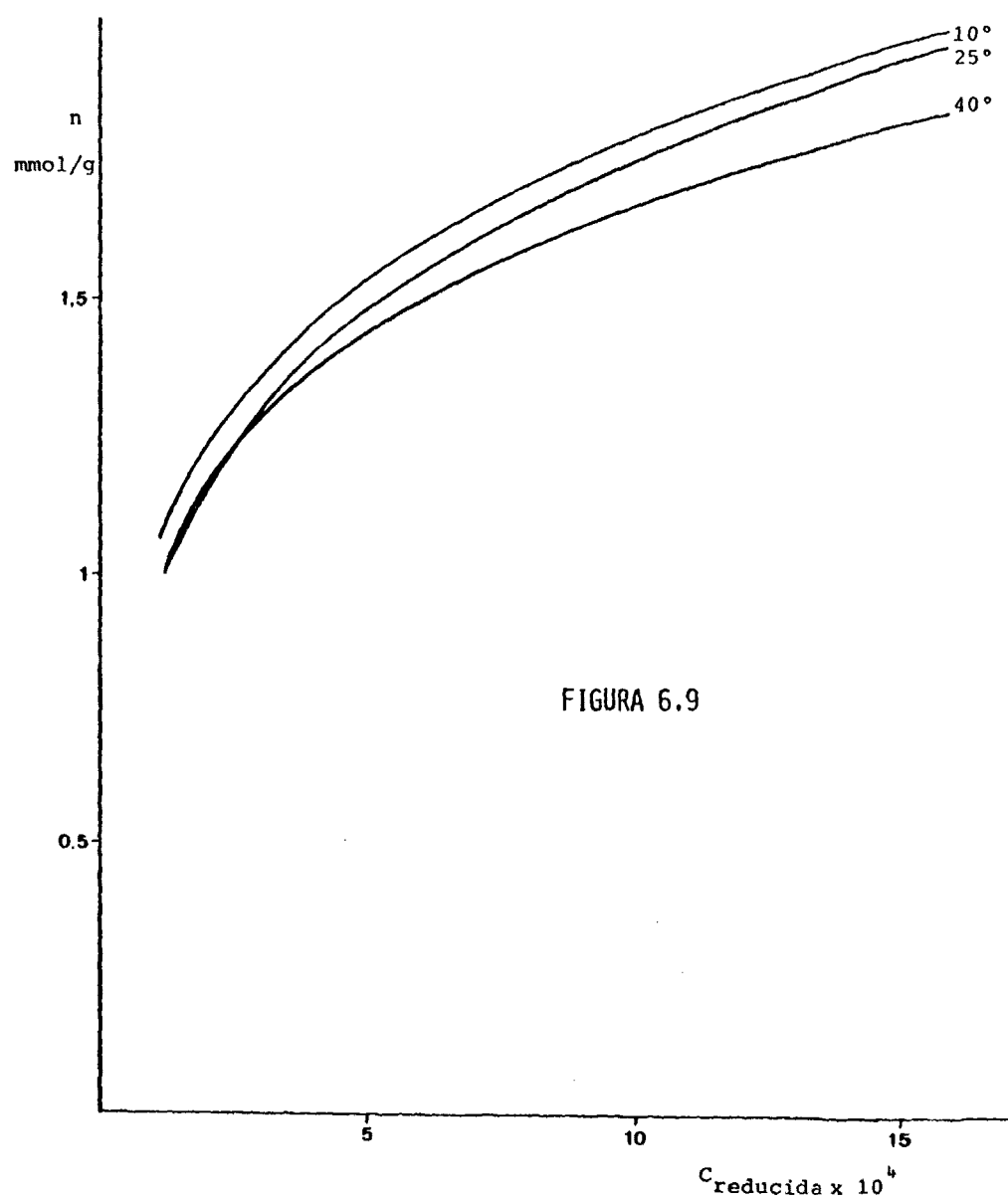


FIGURA 6.9

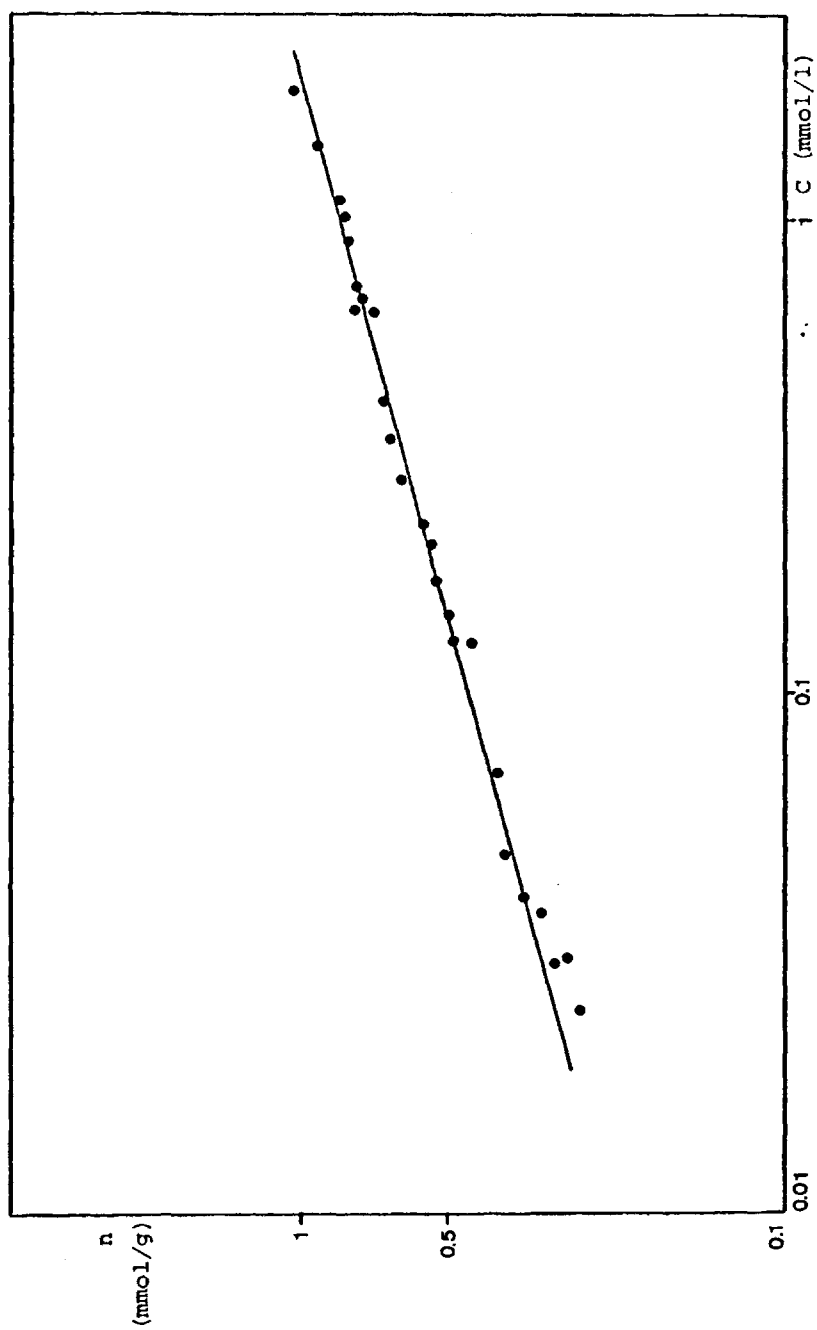


FIGURA 6.10 25°C Ac-35-5mm

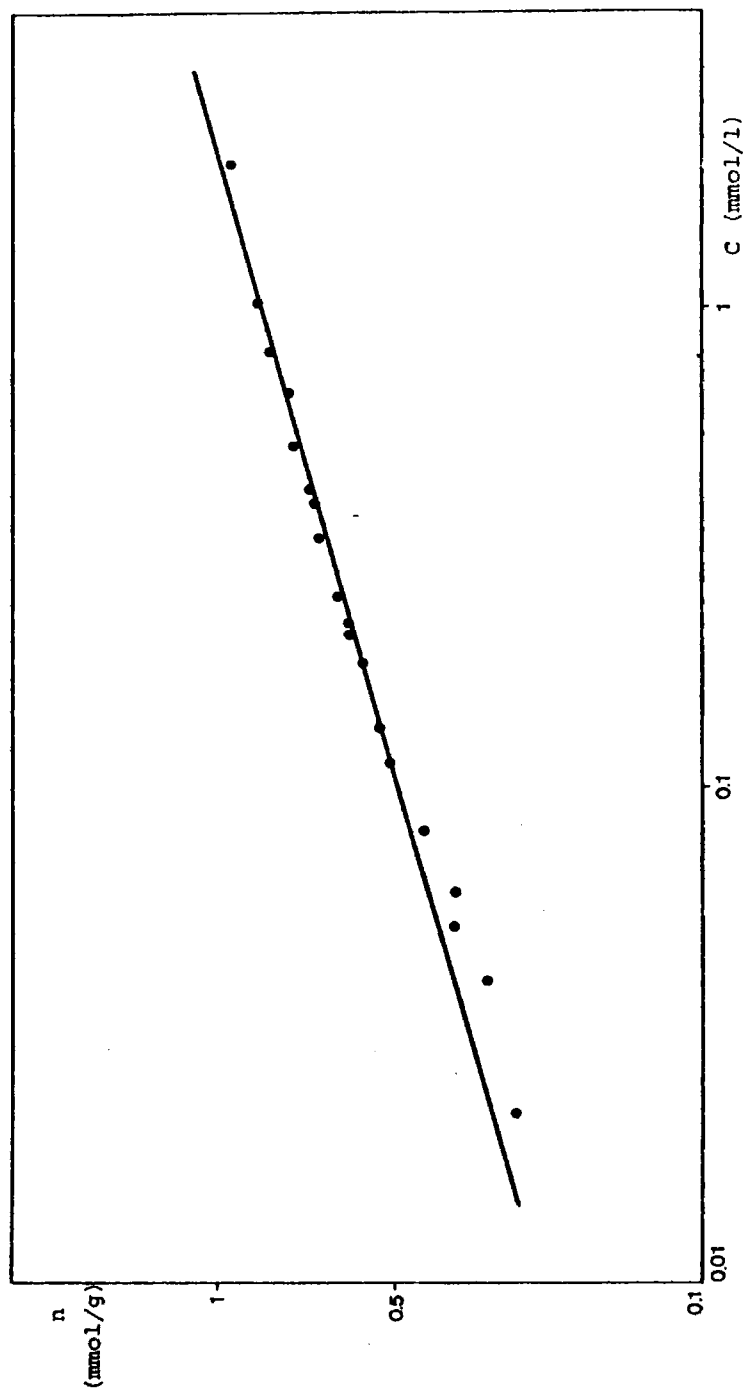


FIGURA 6.11 40°C AC-35-5mm

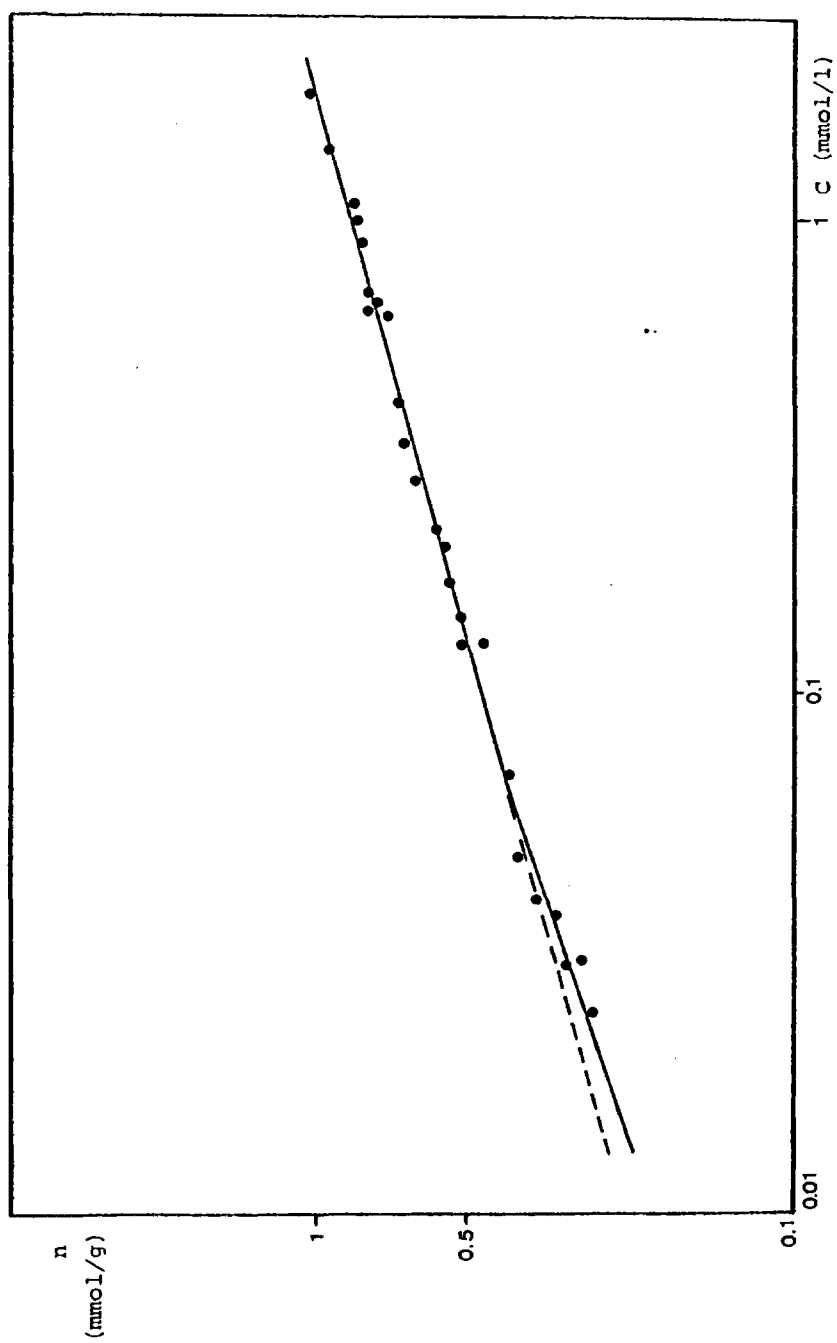


FIGURA 6.12 25°C AC-35-5mm

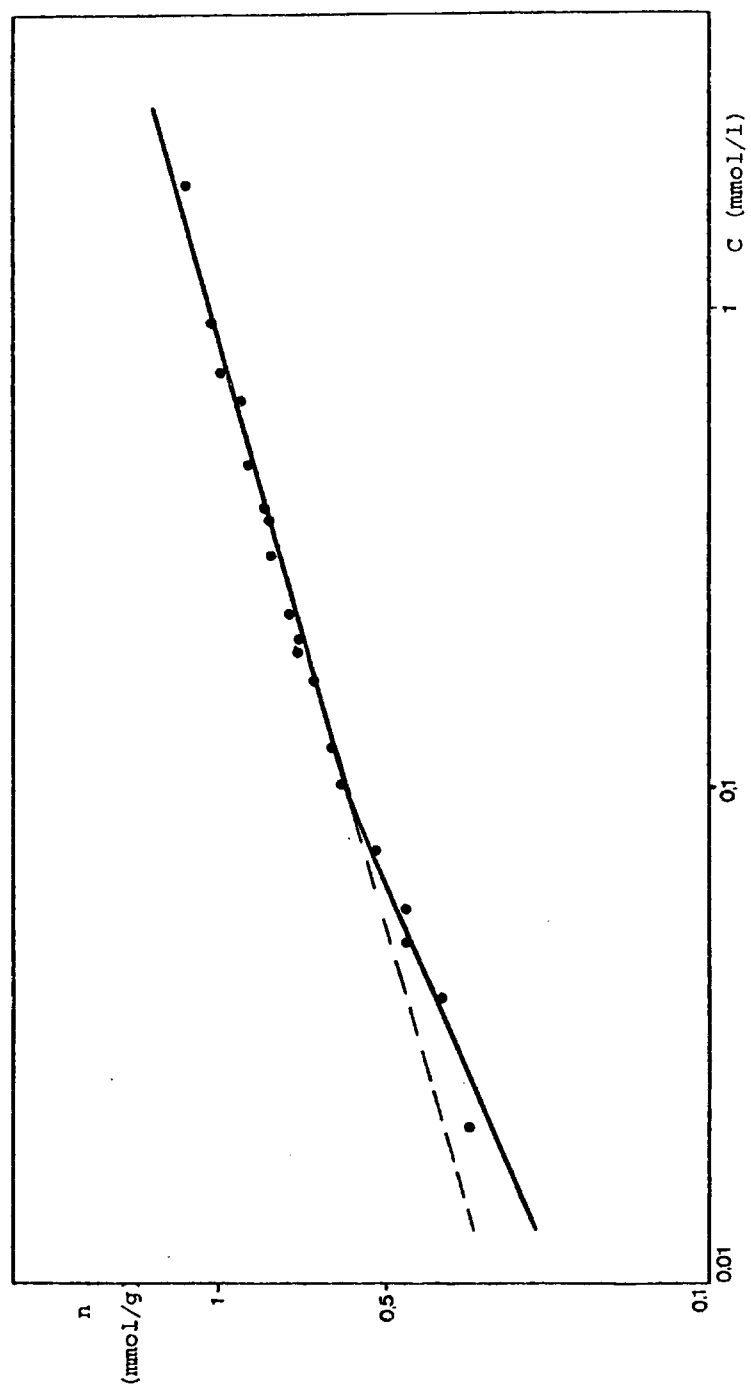


FIGURA 6.13 40°C AC-35-5mm

6.2 EXPERIMENTOS CINÉTICOS: INFLUENCIA DE LAS DISTINTAS VARIABLES

6.2.1 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE AGITACION Y DEL DIAMETRO DEL AGITADOR.

Los experimentos cinéticos C1 y C5 se realizaron para las mismas condiciones de operación, variando únicamente el grado de agitación. En el experimento C1 la agitación fue de 400 r.p.m. mientras que en el experimento C5 fue de 500 r.p.m. En la figura 6.14 se representan los resultados obtenidos en estos dos experimentos. Se observa que todos los puntos experimentales se ajustan a la misma curva, concluyendo por tanto, que pequeñas variaciones de la velocidad de agitación, dentro del intervalo estudiado, no afectan de forma significativa a la cinética de adsorción. Para velocidades superiores a 400 r.p.m. la etapa de transferencia externa no es pues la etapa controlante del fenómeno global.

Los experimentos C3 y C6 (apartados) se llevaron a cabo para condiciones de operación (N, V, W, C_s), sensiblemente similares, variando únicamente el tamaño del agitador. Se utilizaron para ello dos agitadores de turbina, geoméricamente semejantes, de distinto diámetro: 5,08 cm. en el experimento C3 y 7,62 cm. en el experimento C6. Se midió en ambos casos el grado de desmenuzamiento de las partículas de carbón ocasionado por la agitación. Para ello se separaron al finalizar los experimentos, la fase líquida con el carbón pulverizado formado, de las partículas de carbón restantes. Después de ser lavados en agua destilada, y ser sometidos a calefacción durante 24 horas a 110°C, fueron pesadas de nuevo. El agitador de mayor tamaño produjo un grado de pulverización de las partículas de un 20% en peso, aproximadamente, mientras que el agitador mas pequeño solo ocasionó la pulverización de un 1% de las partículas.

Las curvas cinéticas correspondientes a estos experimentos se representan en la figura 6.15, en la que se muestran la variación de la concentración en la fase líquida externa con el tiempo. Se observa

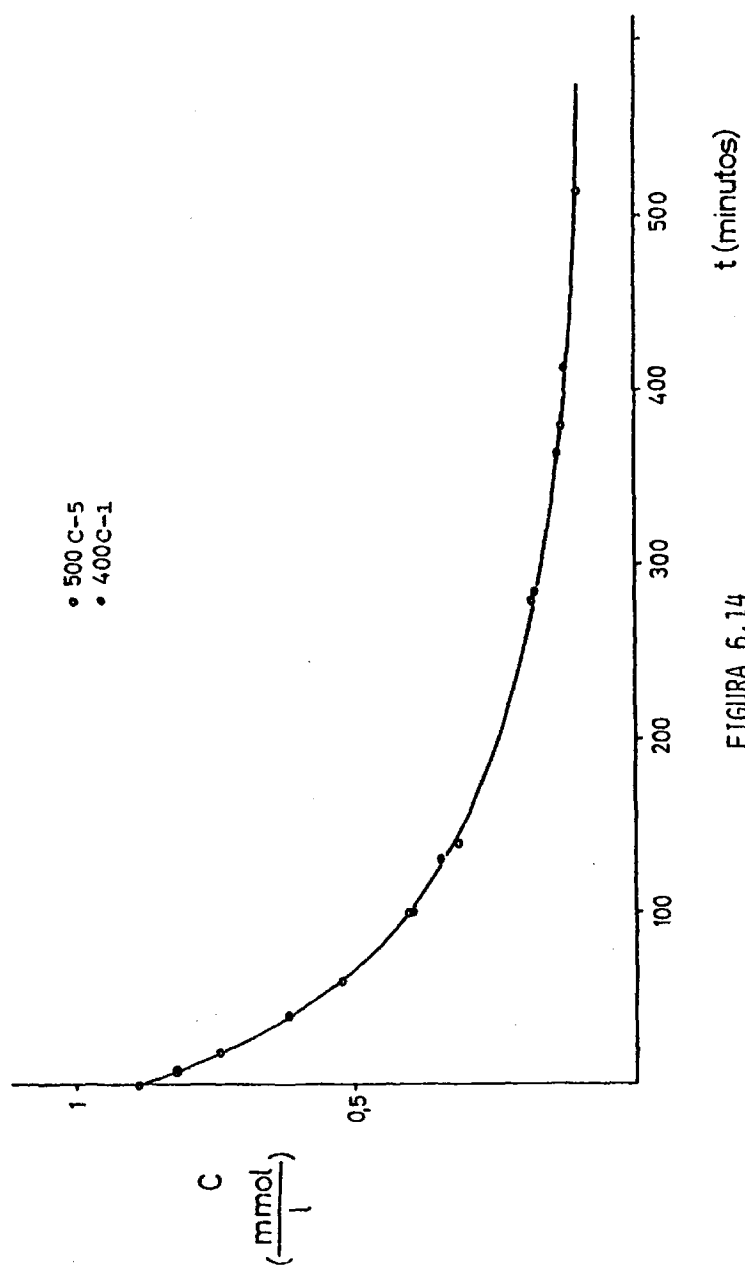
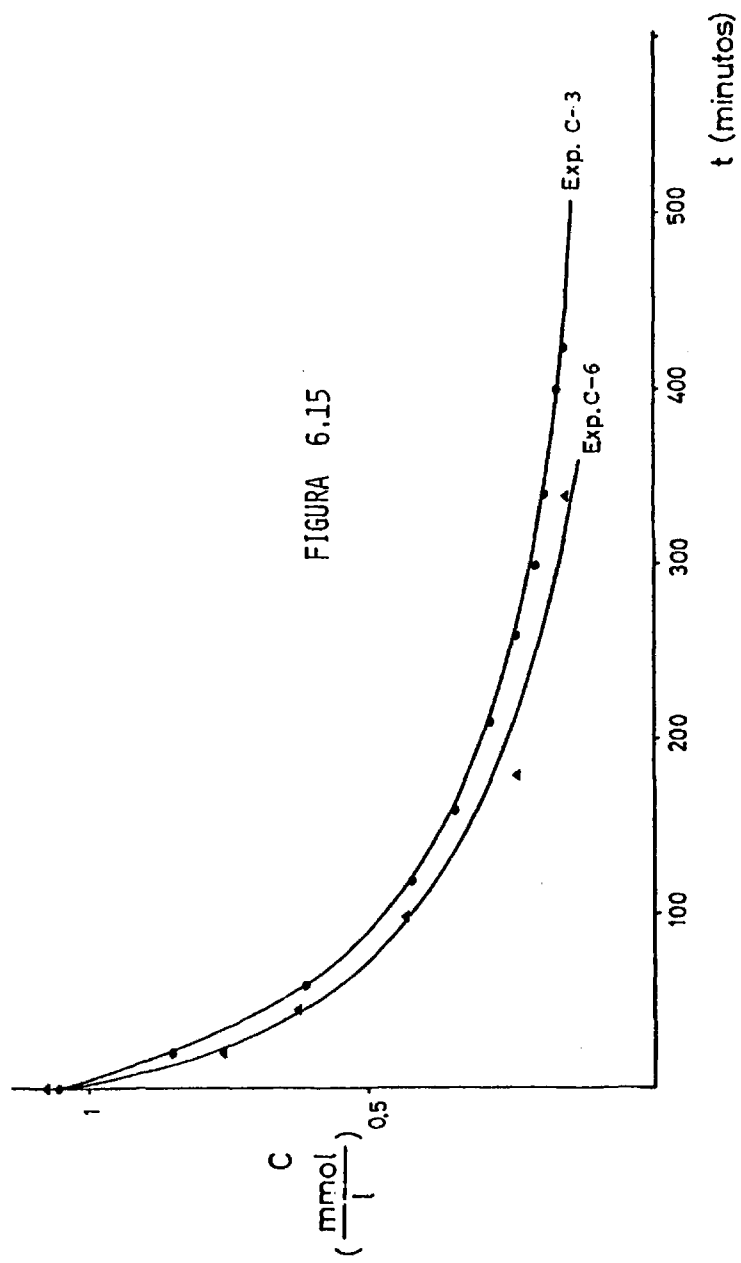


FIGURA 6.14

FIGURA 6.15



que en el experimento realizado con el agitador de 7,62 cm el proceso transcurre a mayor velocidad que en el experimento con el agitador de 5,08. Esto se explica considerando que en el experimento con el agitador grande, al producirse un grado de desmenuzamiento considerable, el tamaño medio de partícula iba decreciendo a medida que avanzaba el proceso, con el cual se aumentaba la proporción de superficie externa del adsorbente, a la vez que se disminuía la importancia relativa del proceso de difusión en el interior de los poros.

6.2.2 INFLUENCIA DE LA RELACION VOLUMEN DE DISOLUCION/PESO DE ADSORBENTE

En la figura 6.16 se han representado graficamente los resultados de los experimentos C2, C3 y C4. Con el fin de comparar estos tres experimentos, se ha representado la concentración en forma adimensional Z (grado de aproximación al equilibrio) definido como:

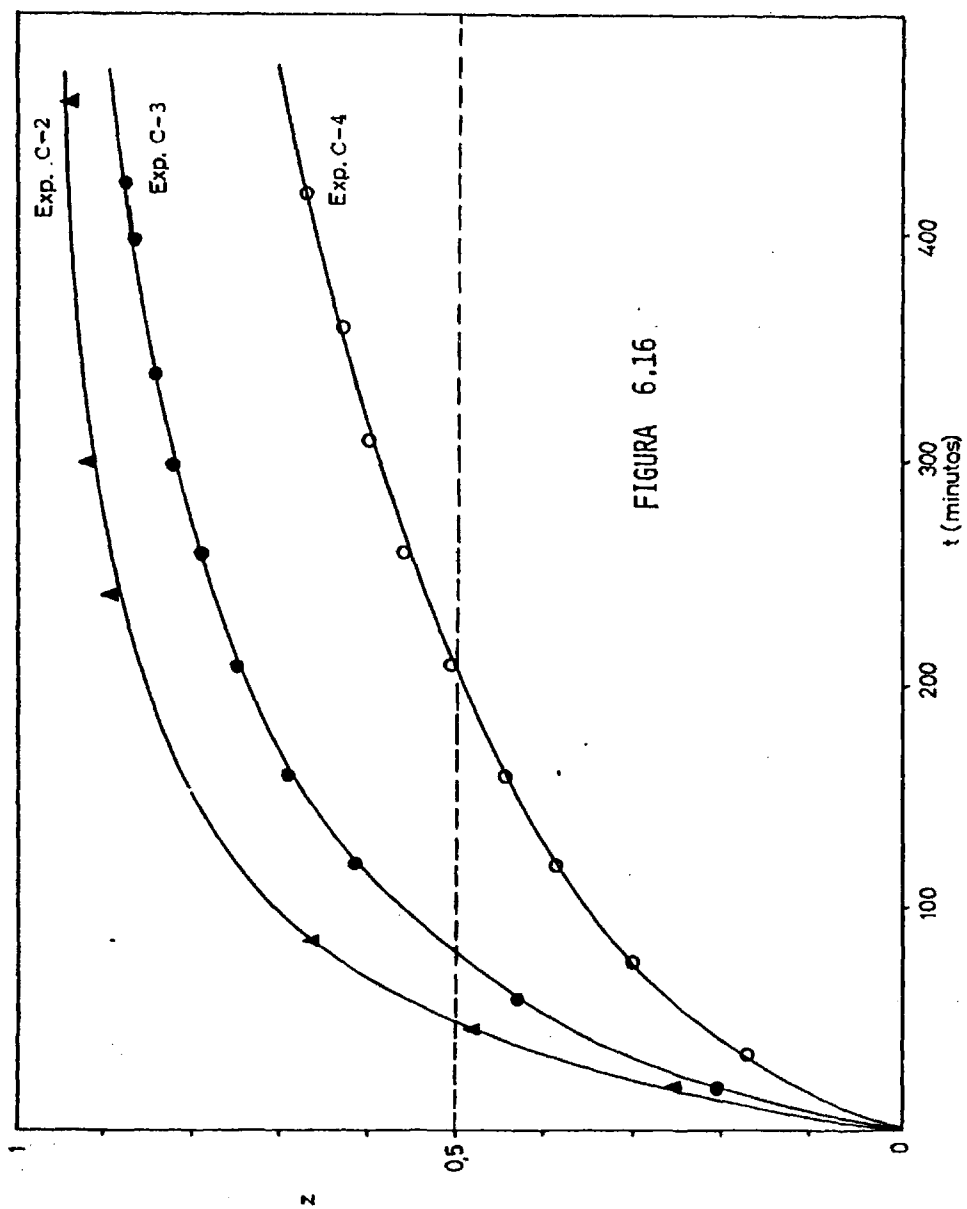
$$Z = \frac{C_0 - C}{C_0 - C_{eq}} \quad (6.8)$$

frente al tiempo, de modo que las tres curvas tienden a alcanzar la misma asíntota $Z=1$. En estos tres experimentos se varió únicamente la cantidad de carbón activo, permaneciendo constantes la concentración inicial C_0 y el volumen de disolución V . Se puede observar que para mayores cantidades de adsorbente, la velocidad de adsorción resulta superior.

En todos los experimentos cinéticos realizados, se observa que la adsorción tiene lugar a velocidades elevadas durante las primeras horas de operación, de forma que el tiempo necesario para alcanzar el 50% de la adsorción, $t_{1/2}$, es muy pequeño comparado con el tiempo total para alcanzar el equilibrio. Normalmente, se obtienen valores de Z de 0,9 en tiempos comprendidos entre 4 y 8 horas, mientras que para alcanzar el equilibrio se necesitan tiempos muy superiores, que llegan a ser de hasta 160 horas. Resulta por tanto

muy difícil la determinación precisa del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, debido además a que los errores del método de análisis aumentan considerablemente cuando la concentración en la fase externa es muy pequeña.

Una variable útil para estimar cualitativamente la velocidad de adsorción, es la determinación de $t_{1/2}$, es decir, el tiempo necesario para alcanzar el 50% de la operación. En la figura 6.17 se han representado gráficamente, para los experimentos cinéticos a 25°C, el $t_{1/2}$ frente a la relación V/W, para experimentos en los que la concentración inicial de fenol era sensiblemente similar. Se puede observar que existe una relación aproximadamente lineal entre ambas variables. Como era de esperar, el aumento de la superficie externa total de adsorbente, hace que la velocidad de adsorción aumente.



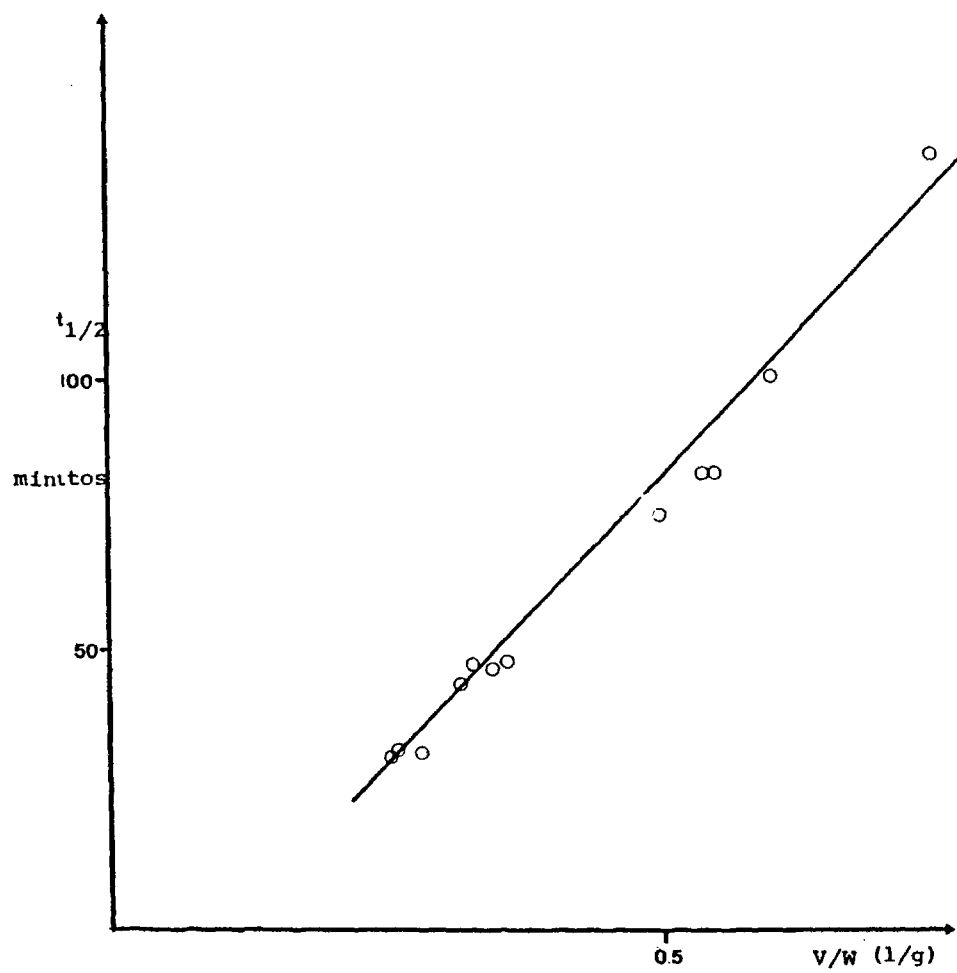


FIGURA 6.17

6.3 EXPERIMENTOS CINETICOS. DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION.

6.3.1 PLANTEAMIENTO DE LAS ECUACIONES GENERALIZADAS

Como ya se ha indicado, el sistema en estudio consiste en un tanque agitado que contiene una disolución de adsorbato (fenol en disolución acuosa) y partículas de adsorbente (carbón activo) de geometría cilíndrica, suspendidas totalmente en el seno del líquido.

La disolución penetra en el interior de los poros de las partículas, adsorbiéndose el soluto en la superficie interna de las mismas.

Para este sistema se plantearán las ecuaciones de balance de materia generales que se aplicarán tanto al exterior como al interior de las partículas de adsorbente, utilizando la siguiente nomenclatura:

PARTICULAS SOLIDAS

Radio de partícula..... R_c (cm)
 Altura de partícula..... z_c (cm)
 Porosidad..... a_p ($\frac{\text{cm}^3 \text{ poro}}{\text{cm}^3 \text{ part.}}$)
 Concentración de adsorbato en el sólido
 n ($\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{ sólido}}$)

DISOLUCION

Concentración de adsorbato en el exterior
 de las partículas..... C ($\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{ disolución}}$)
 Concentración de adsorbato en el líquido
 que llena los poros de las partículas.... c ($\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{ disolución}}$)

TANQUE

Velocidad de agitación..... N (r.p.m.)
 Volumen de disolución..... V (cm³)
 Peso de adsorbente..... W (g)

a) Ecuación general de conservación de un componente en una mezcla fluida.

La ecuación general de conservación de un componente j en una mezcla fluida en circulación, en unidades molares, aplicada a un cierto volumen de fluido, tiene por expresión:

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} + \nabla (c_j \vec{v}) = -\nabla \vec{J}_j + R_j \quad (6.9)$$

en la que:

c_j = moles de j / cm³
 t = tiempo (s)
 \vec{v} = velocidad de la corriente (cm/s)
 \vec{J}_j = flujo de componente j (moles/cm² s)
 R_j = generación de componente j dentro del fluido considerado (moles/cm³ s)

Si se trata de una mezcla binaria de A y B en la que la difusión solo se debe a una diferencia de concentraciones (por resultar - despreciables los efectos debidos a fuerzas impulsoras mecánicas, fuerzas externas y gradientes térmicos), y se pueden considerar constantes la densidad del fluido y las difusividades de los componentes, la ecuación anterior se simplifica a la siguiente:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot \nabla C_A = D_{AB} \nabla^2 C_A + R_A \quad (6.10)$$

Las condiciones de aplicación de la ecuación anterior se dan en nuestro sistema, tanto en el interior como en el exterior de las partículas, por lo que podrá particularizarse para estos dos ál-

timos casos, como se indica a continuación.

b) Balance de soluto en el interior de las partículas.

La ecuación de cambio (6.10) deberá aplicarse ahora al interior de las partículas de adsorbente, es decir, al líquido que llena los poros del mismo. En la fase líquida en el interior de los poros, es evidente que la velocidad de circulación es prácticamente nula. Por tanto:

$$\vec{v} = 0 \quad (6.11)$$

y la ecuación (6.10) quedará en la forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \nabla^2 c + R_i \quad (6.12)$$

siendo:

R_i = velocidad de desaparición de soluto disuelto debido a la adsorción (mol/cm³ s).

D_i = coeficiente de difusión interna efectivo del soluto del soluto en el interior de los poros (cm²/s).

Evidentemente, n y c están relacionados mediante la ecuación de la isoterma de equilibrio. Si dicha relación se supone en principio lineal, se podría expresar de la forma siguiente:

$$n = \frac{\alpha_p}{1 - \alpha_p} k c + k' \quad (6.13)$$

siendo k y k' constantes. Como es evidente que todo el soluto que desaparece por unidad de volumen y unidad de tiempo de la disolución que llena los poros del sólido, pasa a la forma adsorbida sobre la superficie del adsorbente, el término R_i de la ecuación (6.12) se podrá expresar de la forma:

$$R_i = - \frac{1 - \alpha_p}{\alpha_p} \frac{dn}{dt} \quad (6.14)$$

o bien, teniendo en cuenta la relación de equilibrio (6.13), también se podrá expresar como:

$$R_i = - \frac{1 - \alpha_p}{\alpha_p} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\alpha_p}{1 - \alpha_p} k c + k' \right) =$$

$$= - k \frac{\partial c}{\partial t} \quad (6.15)$$

Sustituyendo la anterior expresión de R_i en la ecuación (6.12), se llega a la siguiente forma del balance de materia:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_i}{1 + k} \nabla^2 c \quad (6.16)$$

Aunque en el caso que se estudia las partículas del adsorbente tienen en realidad geometría cilíndrica, a fin de simplificar la resolución de la ecuación (6.16), es posible asimilar las partículas cilíndricas a esferas de la misma relación superficie/volumen, pudiéndose expresar la citada ecuación en coordenadas esféricas, considerando que la concentración de soluto en el interior de las partículas solo varía en la dirección radial.

En efecto, estableciendo la condición de igual relación superficie/volumen para ambas formas geométricas, se tendrá:

$$\frac{4 \pi R^2}{4/3 \pi R^3} = \frac{2 \pi R_c^2 + 2 \pi R_c z_c}{\pi R_c^2 z_c} \quad (6.17)$$

de donde:

$$R = \frac{3}{2} \frac{R_c z_c}{R_c + z_c} \quad (6.18)$$

siendo R el radio equivalente (cm) de las partículas cilíndricas. En anteriores investigaciones de este Departamento (96), se puso de manifiesto que esta forma de calcular el radio equivalente era la mas adecuada en los fenómenos de adsorción. Efectivamente, los resultados obtenidos usando este radio equivalente y resolviendo analíticamente las ecuaciones en coordenadas esféricas,

resultaban similares a los que se obtienen utilizando un sistema de coordenadas cilíndricas, y resolviendo numéricamente el sistema de ecuaciones.

La ecuación (6.16) en coordenadas esféricas, quedará en la forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_i}{1+k} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (6.19)$$

que es la expresión final del balance de soluto en el interior de las partículas de adsorbente.

c) Balance de soluto en el exterior de las partículas.

La ecuación general (6.10), en este caso tomará la forma:

$$\frac{dc}{dt} + \vec{v} \cdot \nabla C = D_e \nabla^2 C + R_e \quad (6.20)$$

siendo:

D_e = difusividad del soluto en el exterior de las partículas (cm^2/s).

R_e = velocidad de desaparición de soluto en la disolución ($\text{mol}/\text{cm}^3\text{s}$).

Por tratarse de un tanque agitado, resulta aceptable despreciar gradientes de concentración de soluto en la fase líquida externa, con lo cual resulta:

$$\nabla C = 0 \quad \text{y} \quad \nabla^2 C = 0 \quad (6.21)$$

Respecto al término de generación, R_e , se comprende que el soluto pasa del líquido al interior de las partículas a través de las bocas de los poros. Sin gran error puede considerarse que la proporción de bocas de poro y de sólido en la superficie de las partícu-

las, coincide con la fracción α_p de las primeras y $(1 - \alpha_p)$ del segundo, respectivamente. La superficie externa de las partículas por unidad de volumen de las mismas, supuestas esféricas, será:

$$S = \frac{4 \pi R^2}{4/3 \pi R^3} = \frac{3}{R} \quad (6.22)$$

Con ello, si se considera ahora un volumen diferencial de disolución en el tanque, dV_L , con $\alpha_L dV_L$ cm³ de líquido, siendo α_L la concentración de líquido en la suspensión (cm³ de líquido/ cm³ totales), la superficie de las bocas de los poros en ese elemento diferencial de volumen será igual a:

$$(1 - \alpha_L) dV_L \alpha_p (3/R) \quad (\text{cm}^2 \text{ bocas de poro/cm}^3 \text{ suspensión}) \quad (6.23)$$

y por tanto, el término R_e se podrá expresar como:

$$\begin{aligned} \alpha_L dV_L R_e &= - (1 - \alpha_L) dV_L \left| \frac{3 \alpha_p}{R} \right| J_o = \\ &= - (1 - \alpha_L) dV_L \left| \frac{3 \alpha_p}{R} D_t \left| \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} \right| \end{aligned} \quad (6.24)$$

Teniendo en cuenta las expresiones (6.24) y (6.21), la ecuación (6.20) podrá expresarse así:

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{1 - \alpha_L}{\alpha_L} \frac{3 \alpha_p}{R} D_t \left| \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (6.25)$$

puesto que al ser C función únicamente del tiempo, su derivada será total.

Ahora bien, como el tanque contiene W gramos de partículas sólidas, con densidad aparente ρ_p y un volumen de líquido $V = V_{\text{total}} \times \alpha_L$ (cm³), es evidente que se cumplirá la relación:

$$\frac{1-\alpha_L}{\alpha_L} = \frac{W}{Y \rho_p} \quad (6.26)$$

pues el volumen de líquido retenido en los poros de las partículas es despreciable frente al volumen total. Sustituyendo la ecuación (6.26) en la (6.24), se obtiene finalmente la siguiente expresión del balance de materia en el exterior de las partículas sólidas:

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{3 W \alpha_p D_l}{V \rho_p R} \left| \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (6.27)$$

d) Condiciones límite.

En la superficie exterior de las partículas debe cumplirse la condición de que todo el soluto que llega a la misma procedente del líquido debe difundirse al interior de las partículas. Por lo tanto, refiriendonos a la unidad de volumen de partículas adsorbentes, dicha condición se expresará de la forma:

$$K_L \left(\frac{\alpha_L}{1-\alpha_L} C - \alpha_p c \right) = \alpha_p D_l \left| \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (6.28)$$

representando por K_L el coeficiente de transferencia de materia desde el seno del líquido a la superficie de las partículas, expresado en $(\text{mol}/(\text{cm}^2)(\text{mol}/\text{cm}^3) \text{ s})$. Por otro lado, tratándose de un tanque agitado, en el que pueden considerarse propiedades uniformes en todo su volumen, y dada la gran movilidad de las partículas, las condiciones iniciales serán:

$$t = 0 ; \quad c = c_0 \quad y \quad C = C_0 \quad (6.29)$$

En el centro de las partículas se cumplirá lógicamente la condición:

$$r=0 \quad ; \quad \frac{dc}{dr} = 0 \quad (6.30)$$

e) Resumen.

Por consiguiente, de las anteriores ecuaciones, el modelo matemático representativo del proceso de adsorción no estacionario que se estudia, será el siguiente:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_i}{1+k} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (6.19)$$

$$\frac{dc}{dt} = - \frac{3 W \alpha_p D_i}{V \rho_p R} \left| \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (6.27)$$

Condiciones inicial y de contorno:

$$t = 0 \quad ; \quad c = c_0 \quad y \quad C = C_0 \quad (6.29)$$

$$r = 0 \quad ; \quad \frac{dc}{dr} = 0 \quad (6.30)$$

$$K_L \left(\frac{\alpha_L}{1 - \alpha_L} C - \alpha_p c \right) = \alpha_p D_i \left| \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (6.28)$$

f) Contribución de la migración superficial.

Si se supone que la difusión del soluto en el interior de las partículas se puede considerar como la suma de los dos mecanismos paralelos e independientes siguientes:

1) Difusión de las moléculas en la fase líquida del interior de los poros.

2) Migración de las moléculas adsorbidas sobre la superficie interior de los poros.

la ecuación de cambio (6.2) deberá aplicarse a cada una de las fases, líquida y adsorbida, superponiéndose ambos fenómenos por suma de sus ecuaciones representativas.

Para la difusión en el líquido que llena los poros, la ecuación (6.10) tomará la forma indicada por la ecuación (6.12):

$$D \nabla^2 c + R_l = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (6.31)$$

siendo ahora D el coeficiente de difusión en el líquido que llena los poros.

Análogamente, para la fase adsorbida se tendrá:

$$D_s \nabla^2 n + R'_l = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (6.32)$$

siendo:

D_s = coeficiente de migración superficial de las moléculas adsorbidas (cm^2/s).

R'_l = velocidad de aparición de soluto adsorbido ($\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ s}$).

R_l y R'_l están relacionados entre sí por la porosidad de las partículas:

$$(1 - \alpha_p) R'_l = - \alpha_p R_l \quad (6.33)$$

Ahora bien, por tratarse de un fenómeno de adsorción con bajas energías de enlace, la adsorción del soluto es muy rápida, y puede aceptarse el equilibrio entre el soluto en la fase líquida, con

una concentración c , y el adsorbato retenido por el sólido, con una concentración n . Por lo tanto, sustituyendo la relación de equilibrio (6.13) en la ecuación (6.32), y teniendo en cuenta la relación (6.33) entre ambos términos de generación, se tendrá:

$$k D_s \nabla^2 c - R_i = k \frac{\partial c}{\partial t} \quad (6.34)$$

Sumando (6.23) y (6.26):

$$(D + k D_s) \nabla^2 c = (1 + k) \frac{\partial c}{\partial t} \quad (6.35)$$

pudiendo definir ahora un "coeficiente de difusión interna" como suma de las dos contribuciones, la de la difusión molecular en la fase líquida y la correspondiente a la migración superficial:

$$D_i = D + k D_s \quad (6.36)$$

Como expresión final del balance de soluto en el interior de las partículas, en coordenadas esféricas, se obtendría, como se deduce de las ecuaciones (6.35) y (6.36), la misma expresión (6.18) deducida anteriormente, sin haberse considerado entonces la contribución de la migración superficial. Hay que resaltar por tanto, que la suposición de la existencia de una contribución a la transferencia de materia en el interior de los poros, debida a la migración superficial, conduce a un sistema de ecuaciones diferenciales idéntico al que se obtiene si no se postula previamente dicha contribución superficial, no afectando para nada a la resolución del modelo matemático obtenido.

6.3.2 RESOLUCION DEL MODELO MATEMATICO

El sistema de ecuaciones (6.19) y (6.27) con las condiciones límite (6.28), (6.29) y (6.30), fue resuelto analíticamente por F. Oltra (21), para el estudio de la adsorción de gases sobre partículas esféricas de adsorbente. Para su resolución se siguió el método recomendado por Edeskuty (62,63), utilizando la transformación de

Laplace. La solución general del mismo es:

$$c(r, t) = c_0 + \frac{\frac{V \rho_p}{W \alpha_p} C_0 - c_0}{1 + \epsilon} + \frac{2R}{r} \left| \frac{V \rho_p}{W \alpha_p} C_0 - c_0 \right| \times$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin\left(\gamma_n \frac{r}{R}\right) e^{-\frac{\gamma_n^2}{\beta R^2} t}}{\{(2\delta+1) \gamma_n \cos \gamma_n - [\delta \gamma_n^2 - 3\epsilon + 2(\delta-1)] \sin \gamma_n\}} \quad (6.37)$$

en la que se han utilizado los parámetros:

$$\epsilon = D_l \beta \quad ; \quad \beta = \frac{1+k}{D_l} \quad ; \quad \delta = \frac{D_l}{K_L R} \quad ; \quad \gamma = R\sqrt{-\beta s} \quad (6.38)$$

en donde s es el parámetro de la transformación.

Los valores de γ_n son las sucesivas raíces de la ecuación trascendente siguiente:

$$\frac{\operatorname{tg} \gamma}{\gamma} = \frac{\delta \gamma^2 - 3\epsilon}{(\delta - 1)\gamma^2 - 3\epsilon} \quad (6.39)$$

La solución de la ecuación (6.37) expresa la variación de la concentración en el líquido que llena los poros del adsorbente, en función de la posición y el tiempo. La medida experimental de esta concentración es prácticamente imposible de obtener; por ello se hace uso de los balances globales de materia para transformar la ecuación (6.37) en otra en la que aparezca la concentración de soluto en el líquido externo, que ya es susceptible de medida experimental.

El balance general de materia en el exterior de las partículas - viene expresado por la ecuación (6.27), la cual, teniendo en cuenta la definición del parámetro ϵ queda reducida a:

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{3 \epsilon W \alpha_p}{R \beta V \rho_p} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (6.40)$$

Derivando ahora la ecuación (6.37) respecto a r se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial r} = & - \frac{R}{r^2} \left| \frac{V_p}{\alpha_p W} C_o - c_o \right| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{sen}(\gamma_n r/R)}{\omega} e^{-\frac{\gamma_n^2 t}{\beta R^2}} + \\ & + \frac{2R}{r} \left| \frac{V_p}{\alpha_p W} C_o - c_o \right| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\gamma_n r/R) \gamma_n}{\omega R} e^{-\frac{\gamma_n^2 t}{\beta R^2}} \quad (6.41) \end{aligned}$$

en la que se ha representado por ω :

$$\omega = \{ (2\delta+1)\gamma_n \cos \gamma_n + [\delta\gamma_n^2 - 2\epsilon + 2(\delta-1)] \text{sen} \gamma_n \}$$

Para $r=R$ la ecuación (6.41) quedará reducida a:

$$\frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = 2 \left| \frac{V_p}{\alpha_p W} C_o - c_o \right| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\gamma_n \cos \gamma_n - \text{sen} \gamma_n)}{\omega R} e^{-\frac{\gamma_n^2 t}{\beta R^2}} \quad (6.42)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (6.40) se tendrá:

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{6\epsilon}{R^2 \beta} \left| C_o - c_o \frac{W \alpha_p}{V \rho_p} \right| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\gamma_n \cos \gamma_n - \text{sen} \gamma_n)}{\omega} e^{-\frac{\gamma_n^2 t}{\beta R^2}} \quad (6.43)$$

e integrando la anterior ecuación diferencial se llega a:

$$C = 6 \epsilon \left| C_o - c_o \frac{W a_p}{V \rho_p} \right| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\gamma_n \cos \gamma_n - \text{sen} \gamma_n) l}{\omega \gamma_n^2} e^{-\frac{\gamma_n^2 t}{\beta R^2}} + B \quad (6.44)$$

siendo B una constante de integración que se podrá evaluar a partir de las siguientes condiciones límite:

$$\begin{aligned} t = 0 & ; C = C_o \\ t = \infty & ; C = C_{eq} \end{aligned} \quad (6.45)$$

siendo C_{eq} la concentración de equilibrio en la fase líquida externa.

Utilizando las condiciones (6.45) se llega a dos valores diferentes de la constante B, y a las dos soluciones siguientes:

$$\begin{aligned} C_1 = 6 \epsilon \left| C_o - c_o \frac{W a_p}{V \rho_p} \right| \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\gamma_n \cos \gamma_n - \text{sen} \gamma_n)}{\omega \gamma_n^2} e^{-\frac{\gamma_n^2 t}{\beta R^2}} - \right. \\ \left. - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\gamma_n \cos \gamma_n - \text{sen} \gamma_n}{\omega \gamma_n^2} \right\} + C_o \end{aligned} \quad (6.46)$$

$$C_2 = 6 \epsilon \left| C_o - c_o \frac{W a_p}{V \rho_p} \right| \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\gamma_n \cos \gamma_n - \text{sen} \gamma_n}{\omega \gamma_n^2} e^{-\frac{\gamma_n^2 t}{\beta R^2}} \right\} + C_{eq} \quad (6.47)$$

La solución general buscada será una combinación lineal de las dos soluciones particulares C_1 y C_2 :

$$C = a_1 C_1 + a_2 C_2 \quad (6.48)$$

Esta ecuación final, una vez sustituidos los valores de a_1 y a_2 de acuerdo con (6.45), quedará en la forma:

$$C = (C_o - C_{eq}) \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\gamma_n \cos \gamma_n - \text{sen} \gamma_n}{\omega \gamma_n^2} e^{-\frac{\gamma_n^2 t}{\beta R^2}}}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\gamma_n \cos \gamma_n - \text{sen} \gamma_n}{\omega \gamma_n^2}} + C_{eq} \quad (6.49)$$

La ecuación (6.49) expresa la concentración del soluto en la fase líquida exterior a las partículas, C , para cada instante, en función de las restantes variables del sistema. Dicha concentración se puede obtener experimentalmente para distintos intervalos de tiempo, por lo que el ajuste de la ecuación (6.49) a los datos experimentales permite deducir el correspondiente valor del coeficiente de difusión interna D_1 , que figura implícito en los parámetros β , γ y ω .

El modelo matemático descrito en el apartado 6.3.1, parte de la hipótesis de que la isoterma de equilibrio del sistema puede considerarse como lineal en el intervalo de concentraciones de cada experimento (ecuación (6.13)). Esta hipótesis puede suponerse válida siempre que el intervalo de concentraciones ($n_o - n_{eq}$) sea lo suficientemente pequeño. En el caso de que no se aceptara esta hipótesis, el modelo matemático se complicaría considerablemente.

Si la expresión de la isoterma de equilibrio no fuera lineal, se podría expresar de la forma general siguiente:

$$n = \frac{\alpha_p}{1 - \alpha_p} \quad \gamma(c) \quad (6.50)$$

Con ello, de las ecuaciones (6.31) y (6.32) se llegaría a la si-

guiente ecuación diferencial:

$$D_s \nabla^2 \psi + D \nabla^2 c = \frac{\partial c}{\partial t} \left(1 + \frac{d\psi}{dc} \right) \quad (6.51)$$

que es la ecuación representativa del fenómeno en el caso general de isoterma no lineal. Esta ecuación diferencial, considerablemente mas complicada que la ecuación (6.19), y que presenta dos parámetros desconocidos (D y D_s), no tiene solución analítica. Su integración podría abordarse mediante técnicas numéricas, aunque no podrían evaluarse simultáneamente D y D_s , por lo que sería necesario suponer un valor del coeficiente de difusión en el líquido que llena los poros, D .

6.3.3 PROGRAMA DE CALCULO

Dada la complejidad de la solución (6.49) del modelo matemático, que proporciona la concentración de soluto en el tanque en función del tiempo, $C(t)$, y comprobada la lentitud de la convergencia de las series que aparecen en dicha solución y la evidente necesidad de calcular numéricamente las sucesivas soluciones de la ecuación trascendente (6.39), se recurrió a un programa de cálculo mediante ordenador para evaluar los valores de la concentración de soluto en la fase líquida. En el Apéndice 9.6 se incluye un listado de dicho programa de cálculo (DIPORL) escrito en lenguaje FORTRAN IV, que requiere como únicos datos de entrada los siguientes parámetros:

- a) Adsorbente: R, W, α_p, ρ_p .
- b) Disolución: C_o, c_o, C_{eq}, V, K_L .
- c) Isotherma de equilibrio: pendiente de la misma, k .

El coeficiente de transferencia de materia exterior, K_L , se calculó utilizando las correlaciones descritas en el apartado 2. Los valores de estos coeficientes para las distintas temperaturas de tra

bajo aparecen en el Apéndice 9.5.

La concentración de equilibrio de cada experimento, correspondiente a la intersección entre la curva representativa de la isoterma de equilibrio y la recta de operación expresada por la ecuación - del balance de materia, se calculó mediante un algoritmo numérico descrito en el Apéndice 9.7.

El programa utiliza la pendiente de la isoterma de equilibrio en forma adimensional, tal como se expresa en la ecuación (6.13) . Para cada experimento se ha considerado que la pendiente representativa del mismo, k , es la pendiente de la recta que une el punto inicial de cada experimento (c_o, n_o) con el punto de equilibrio de el mismo (c_{eq}, n_{eq}) , calculada sobre la isoterma real representada por la ecuación de Prausnitz (figura 6.18).

La subrutina AUTOV, elaborada por F. Oltra (21) en el estudio de la adsorción de gases, calcula las sucesivas raíces de la ecuación trascendente (6.39), que constituyen los autovalores del problema. Para ello se utiliza un método de aproximaciones sucesivas, que obtiene el suficiente número de soluciones γ , de modo que despreciando el resto de ellas, el error cometido en la determinación de C sea menor a un valor predeterminado. Almacenadas todas las soluciones de la ecuación trascendente, se calculan los términos de los sumatorios de la ecuación (6.49) para intervalos de tiempo que aumentan paulatinamente, hasta obtener un valor de la concentración adimensional Z igual o superior a 0,99. En este momento se considera que el sistema ha alcanzado el equilibrio, y se da por terminado el cálculo.

Para diversos valores del coeficiente de difusión, D_1 , el programa calcula de la forma ya expuesta las curvas teóricas de variación de la concentración con el tiempo.

El cálculo con este programa DIPORL se realizó en un ordenador IBM 360/70 del Centro de Cálculo de la Universidad de Madrid.

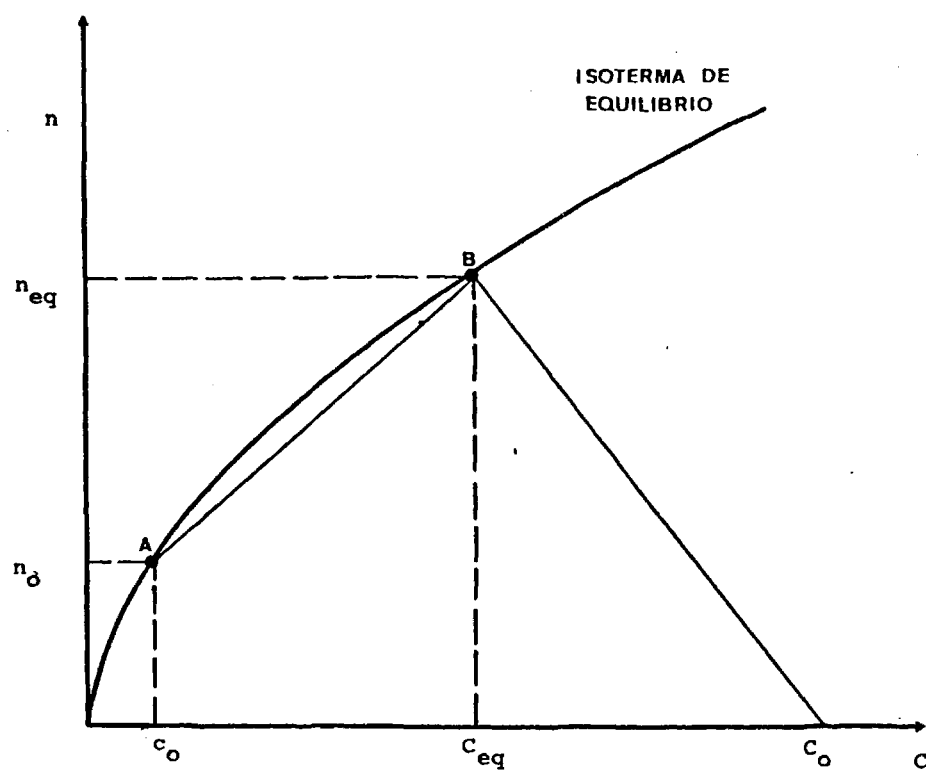


Fig 6.18

6.3.4 OBTENCION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION INTERNA

La determinación de los coeficientes de difusión, D_i , correspondientes a cada experimento, se realiza por comparación de las curvas cinéticas teóricas con las experimentales. En las figuras 6.19 a 6.24 se han representado graficamente los resultados correspondientes a los experimentos C-35, C-38, C-13, C-22, C-24 y C-32, frente a la familia de soluciones del modelo matemático para diversos valores del coeficiente D_i . Para cada experimento, el coeficiente D_i obtenido corresponde a la solución analítica que mejor se ajusta a los datos experimentales.

Con el fin de obtener valores del coeficiente D_i lo mas precisos posible, los puntos experimentales de cada cinética se ajustaron previamente mediante un programa de cálculo de regresión no lineal (Apéndice 9.4), a la función empírica:

$$C = B_1 + \frac{B_2 + B_3 t}{(1 + t)^2} + B_4 e^{-B_5 t} \quad (6.52)$$

B_1, B_2, B_3, B_4, B_5 = parámetros

La determinación del coeficiente de difusión D_i se realizó comparando los valores de la concentración calculada con el modelo matemático, ecuación (6.49), con los correspondientes valores de C que proporciona la ecuación (6.52). El programa de cálculo DIPORL, mediante la subrutina COEFI, busca el valor de D_i para el que la desviación media entre ambas curvas sea mínima.

La comparación entre las dos curvas, analítica y empírica, se realiza hasta un valor del 90% de aproximación al equilibrio ($Z=0,9$). Porcentajes de aproximación superiores implicarían tiempos excesivamente elevados (de 2 a 3 días aproximadamente), y mayores dificultades en la medida experimental exacta de las concentraciones en la fase líquida, dado que estas son ya muy pequeñas. Además, la posible descomposición del fenol, dando productos de menor absor-

bancia U.Y., aunque lenta, podría inducir a creer que el equilibrio no se había alcanzado todavía, falseando la realidad. Obviamente se comprobó que la función empírica de cinco parámetros (6.52) se ajustaba con gran precisión a los puntos experimentales en el intervalo de concentraciones adimensionales entre $Z=0$ y $Z=0,9$.

En las tablas 6.4, 6.5 y 6.6 se dan los valores obtenidos de los coeficientes de difusión calculados por el procedimiento citado, correspondientes a los experimentos cinéticos a 40, 25 y 10°C respectivamente. El parámetro DESV que aparece en dichas tablas corresponde a la desviación media mínima entre la curva experimental y la solución analítica que mejor se ajusta a dicha curva. La concentración media \bar{n} de fenol en el carbón activo correspondiente a cada experimento, que aparece también en las tablas 6.4, 6.5 y 6.6 corresponde al valor de n para el cual la tangente a la curva isoterma tiene la misma pendiente k de la cuerda representativa de cada experimento (AB, figura 6.18). Los experimentos en los que se partía de carbón activo con una determinada concentración en la fase sólida (n_0 finito), se realizaron para evaluar los valores de D_i correspondientes a altos grados de recubrimiento (valores altos de \bar{n}), manteniendo la hipótesis de isoterma lineal en el intervalo de concentraciones en el que transcurría el experimento, lo que exigía que el incremento de n en cada experimento fuera pequeño.

Exp.	C_o	n_o	C_{eq}	k	D_i	\bar{n}	DESV
C-23	1,002	0,0	0,009	27665	2,9	0,154	3,82
C-24	1,039	0,0	0,013	23417	3,2	0,207	3,75
C-25	0,873	0,0	0,018	20346	3,2	0,250	4,56
C-26	0,965	0,0	0,028	16365	2,8	0,320	4,69
C-27	1,526	0,0	0,052	11353	3,0	0,435	8,05
C-28	1,920	0,466	0,168	3282	4,2	0,812	7,58
C-29	1,628	0,478	0,090	4741	7,0	0,701	3,81
C-30	2,147	0,615	1,097	2581	5,0	0,884	6,90
C-31	1,060	0,0	0,009	27737	2,2	0,154	4,36
C-32	1,335	1,066	0,418	906	5,0	1,211	1,93
C-33	1,665	0,888	0,360	1239	2,2	1,111	6,42
	mmol/l	mmol/g	mmol/l		cm^2/s $\times 10^5$	mmol/g	mmol/l $\times 100$

TABLA 6.4 Coeficientes de difusión interna a 40°C

Exp.	C _o	n _o	C _{eq}	k	D _i	\bar{n}	DESV
C-1	0,887	0,0	0,024	15622	8,4	0,249	1,41
C-2	1,033	0,0	0,025	14013	10,0	0,289	1,14
C-8	1,106	0,945	0,219	1762	2,1	1,060	7,75
C-9	1,155	1,025	0,406	1161	2,3	1,221	3,23
C-10	1,018	0,832	0,248	1876	4,1	1,036	3,38
C-11	1,040	0,0	0,039	12497	6,0	0,332	4,38
C-12	1,070	0,0	0,016	18225	10,5	0,192	1,22
C-13	1,031	0,0	0,021	15164	9,5	0,260	1,64
C-14	1,030	0,0	0,059	9961	4,7	0,416	7,52
C-15	0,922	0,0	0,009	21620	10,9	0,130	1,71
C-16	0,945	0,181	0,022	13037	5,6	0,316	1,71
C-17	1,671	0,0	0,029	14270	6,5	0,282	7,19
C-18	1,317	0,905	0,262	1678	3,6	1,078	3,26
C-19	1,076	0,0	0,010	21140	12,5	0,138	1,17
C-20	1,093	0,0	0,011	20858	10,6	0,144	2,25
C-21	1,025	0,0	0,016	18345	10,0	0,190	3,25
C-22	0,980	0,566	0,104	4052	4,1	0,750	6,89
	mmol/l	mmol/g	mmol/l		cm ² /s x 10 ⁵		mmol/l x100

TABLA 6.5 Coeficientes de difusión interna a 25°C

Exp.	C_o	n_o	C_{eq}	k	D_i	\bar{n}	DESV
C-34	0,956	0,0	0,005	47408	2,4	0,174	7,84
C-35	0,899	0,0	0,017	27653	14,4	0,327	9,91
C-36	0,968	0,0	0,009	38702	26,2	0,231	6,39
C-37	1,088	0,0	0,008	39780	3,4	0,222	6,36
C-38	0,978	0,0	0,004	52061	4,6	0,143	6,28
C-39	0,992	0,0	0,005	48896	2,6	0,162	6,77
C-40	0,960	0,0	0,006	45171	9,3	0,185	7,24
	mmol/l	mmol/g	mmol/l		cm^2/s $\times 10^5$	mmol/g	mmol/l $\times 100$

TABLA 6.6 Coeficientes de difusión interna a 10°C

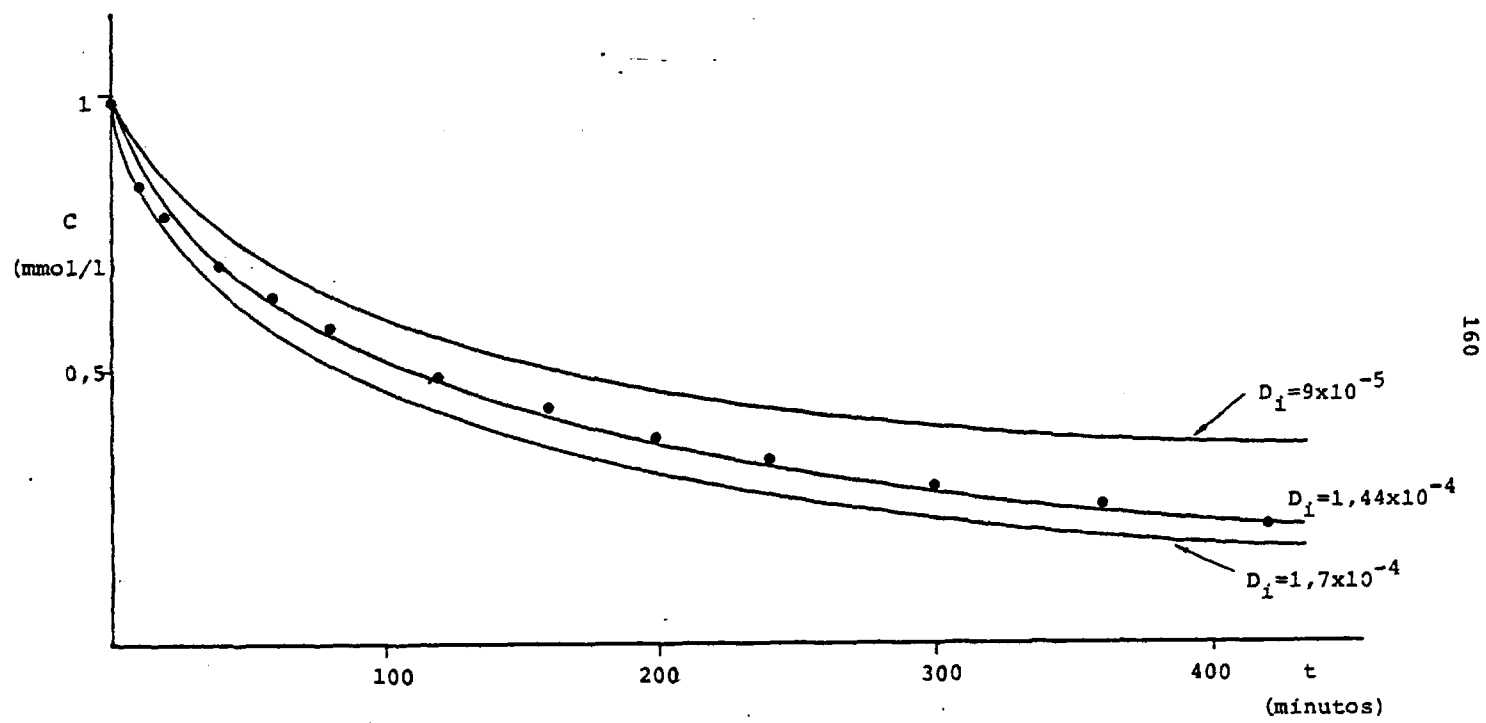
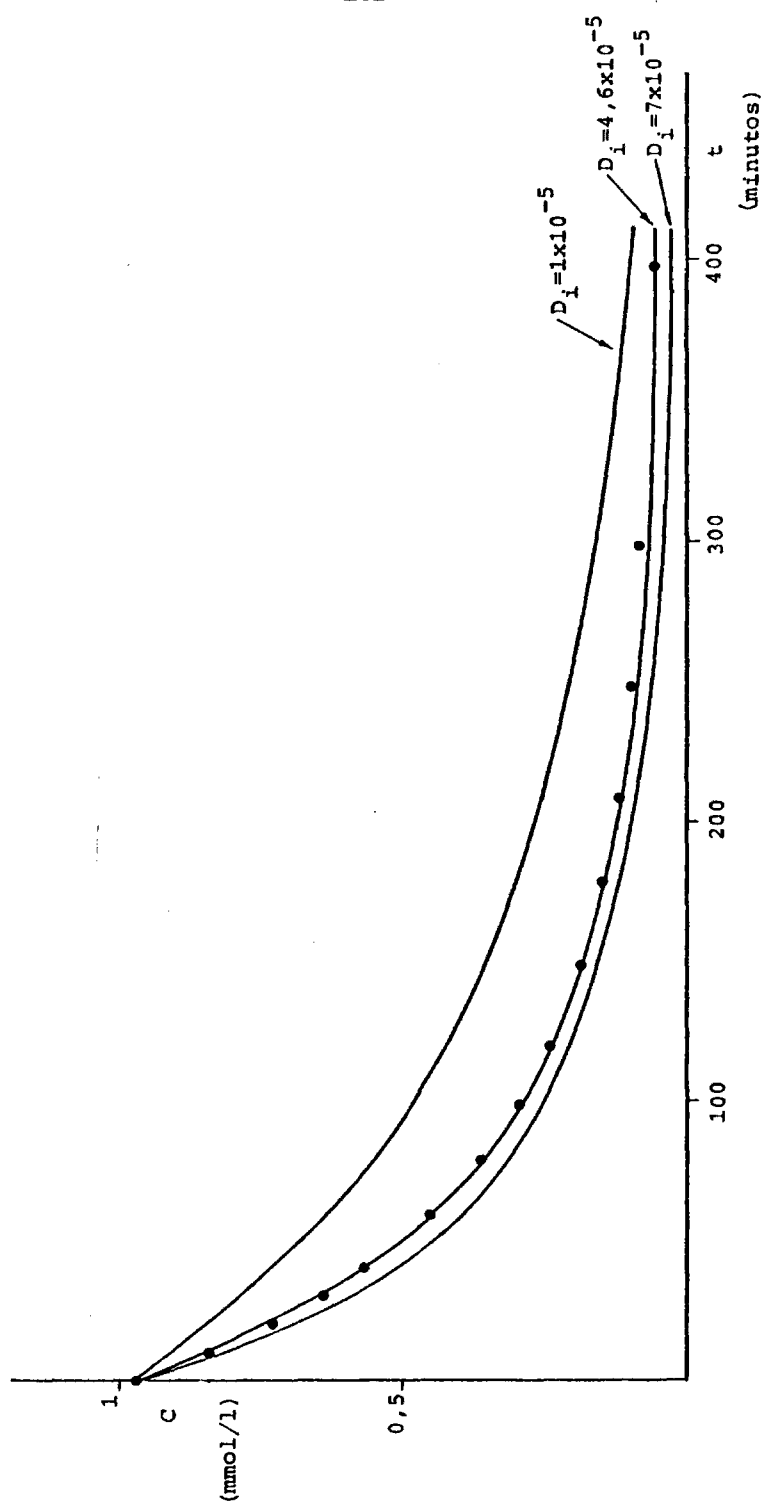


FIGURA 6.19 Experimento C-35 (10°C)

FIGURA 6.20 Experimento C-38 (10°C)

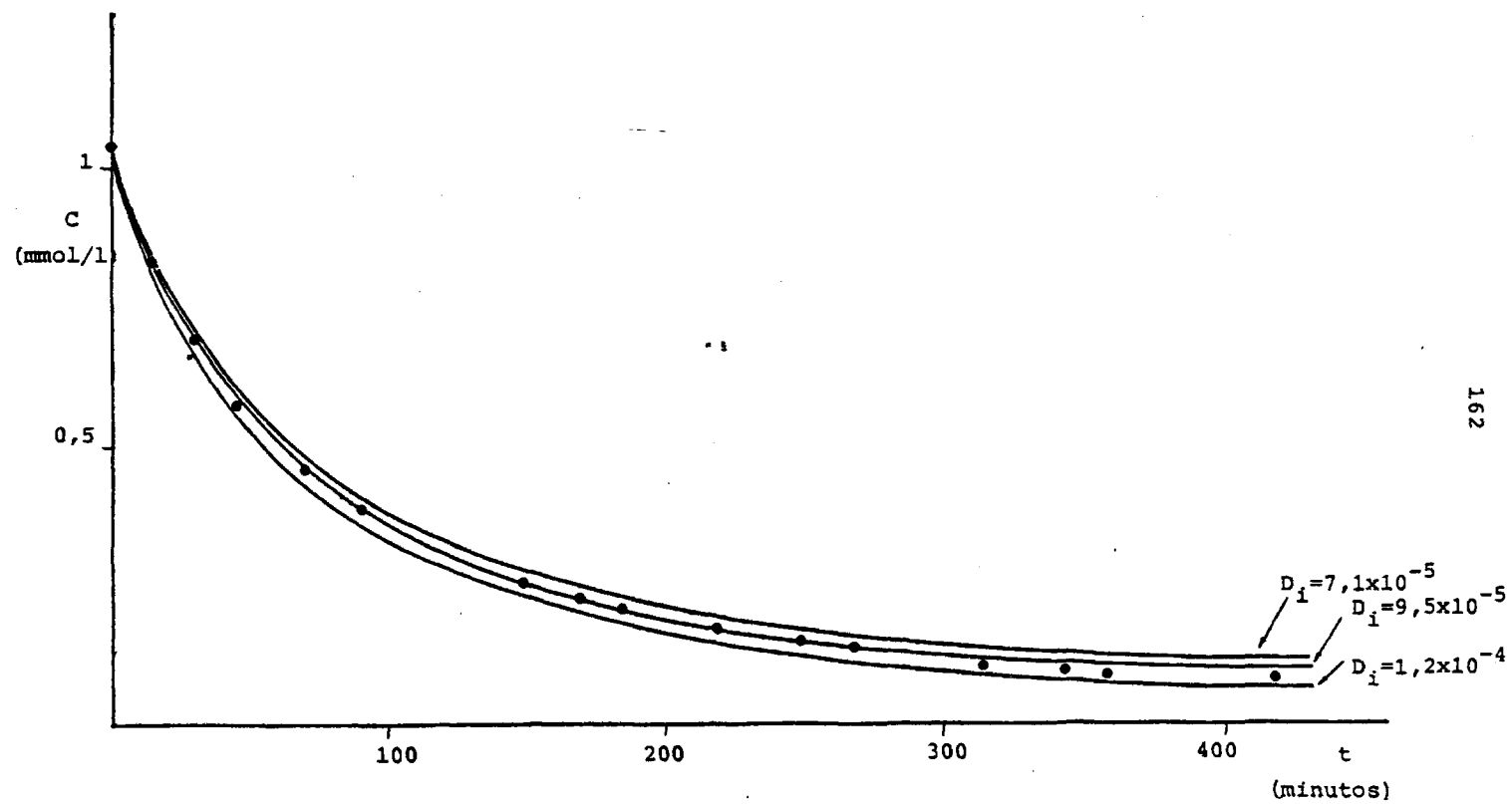


FIGURA 6.21 Experimento C-13 (25°C)

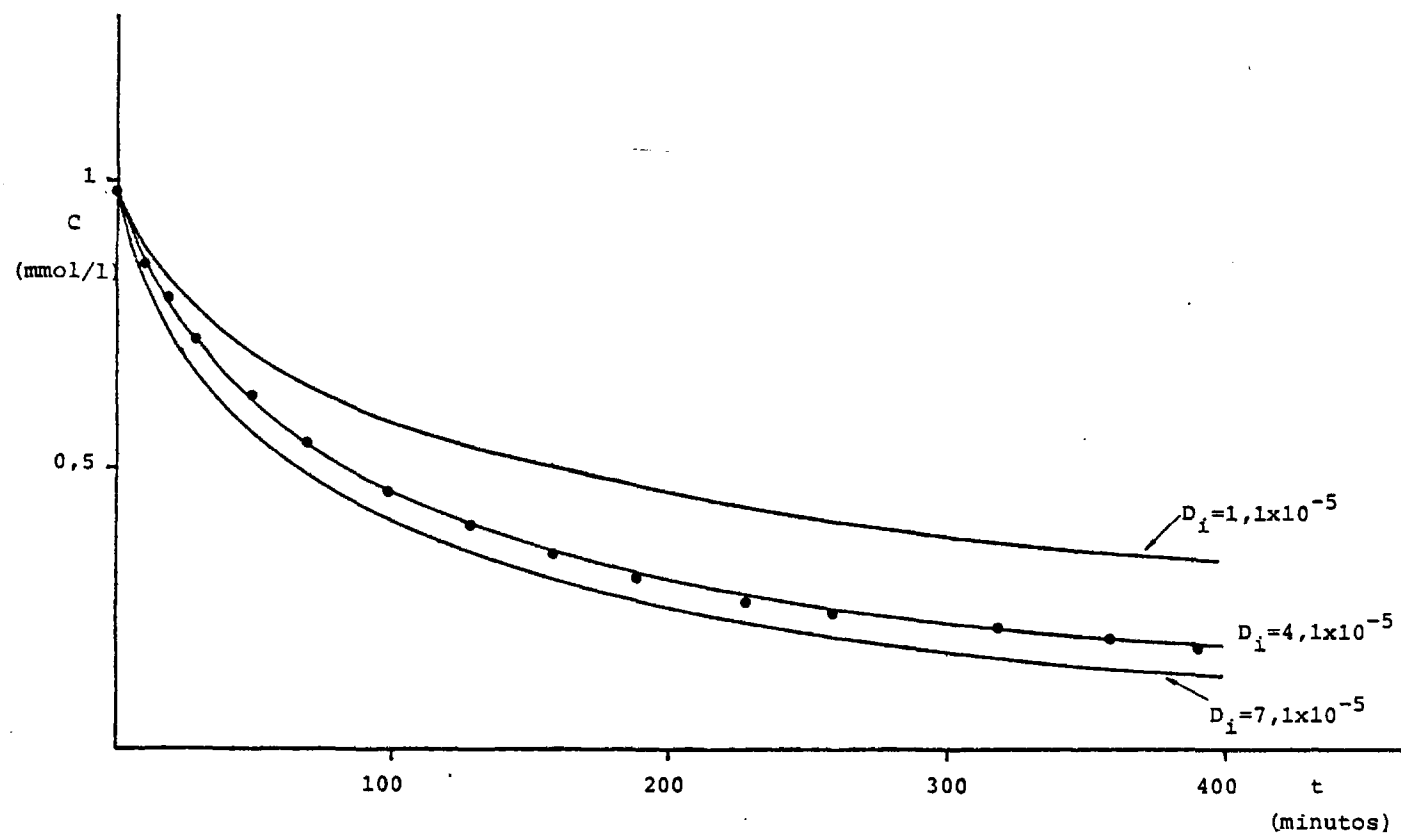


FIGURA 6.22 Experimento C-22 (25°C)

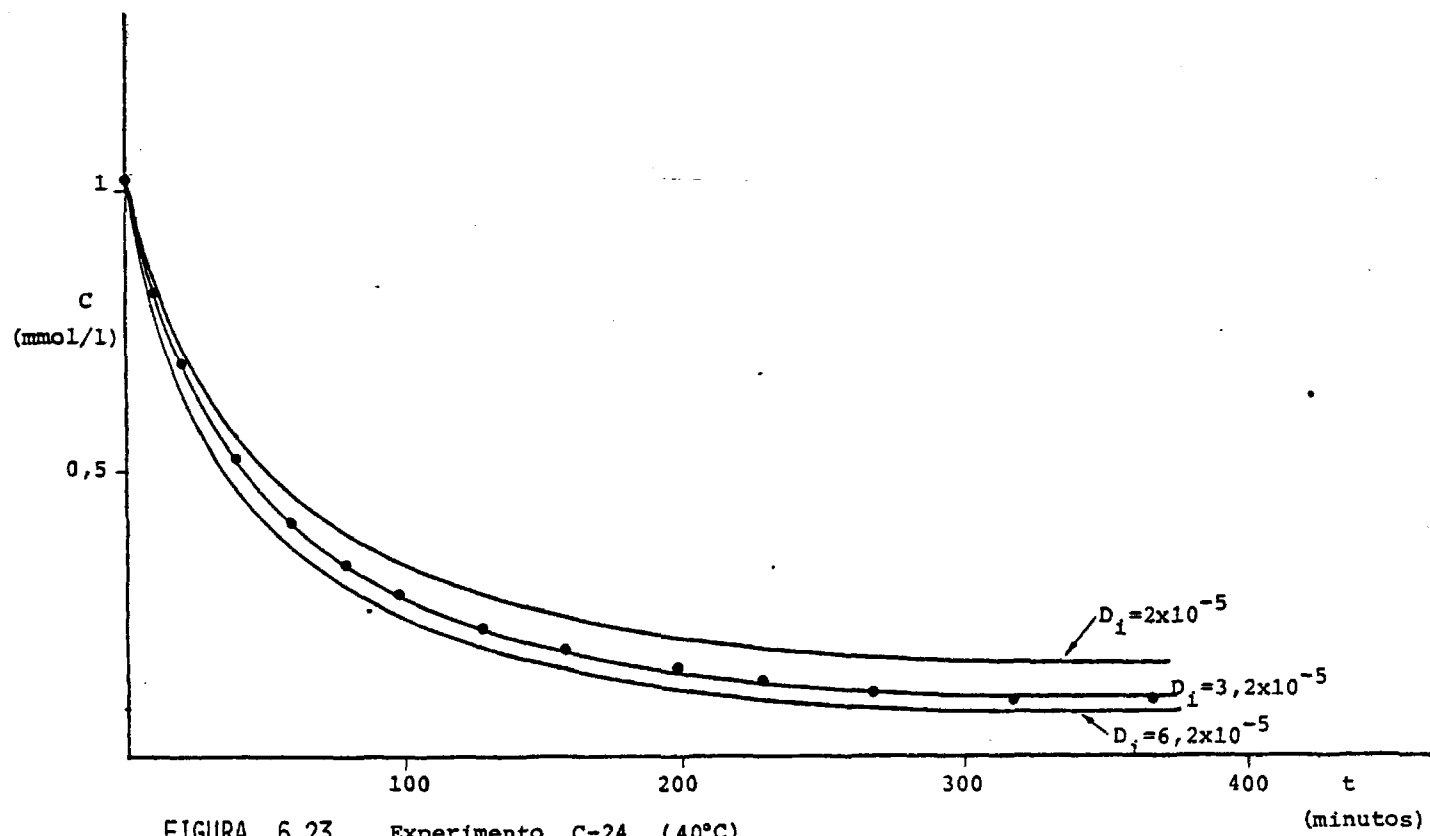


FIGURA 6.23 Experimento C-24 (40°C)

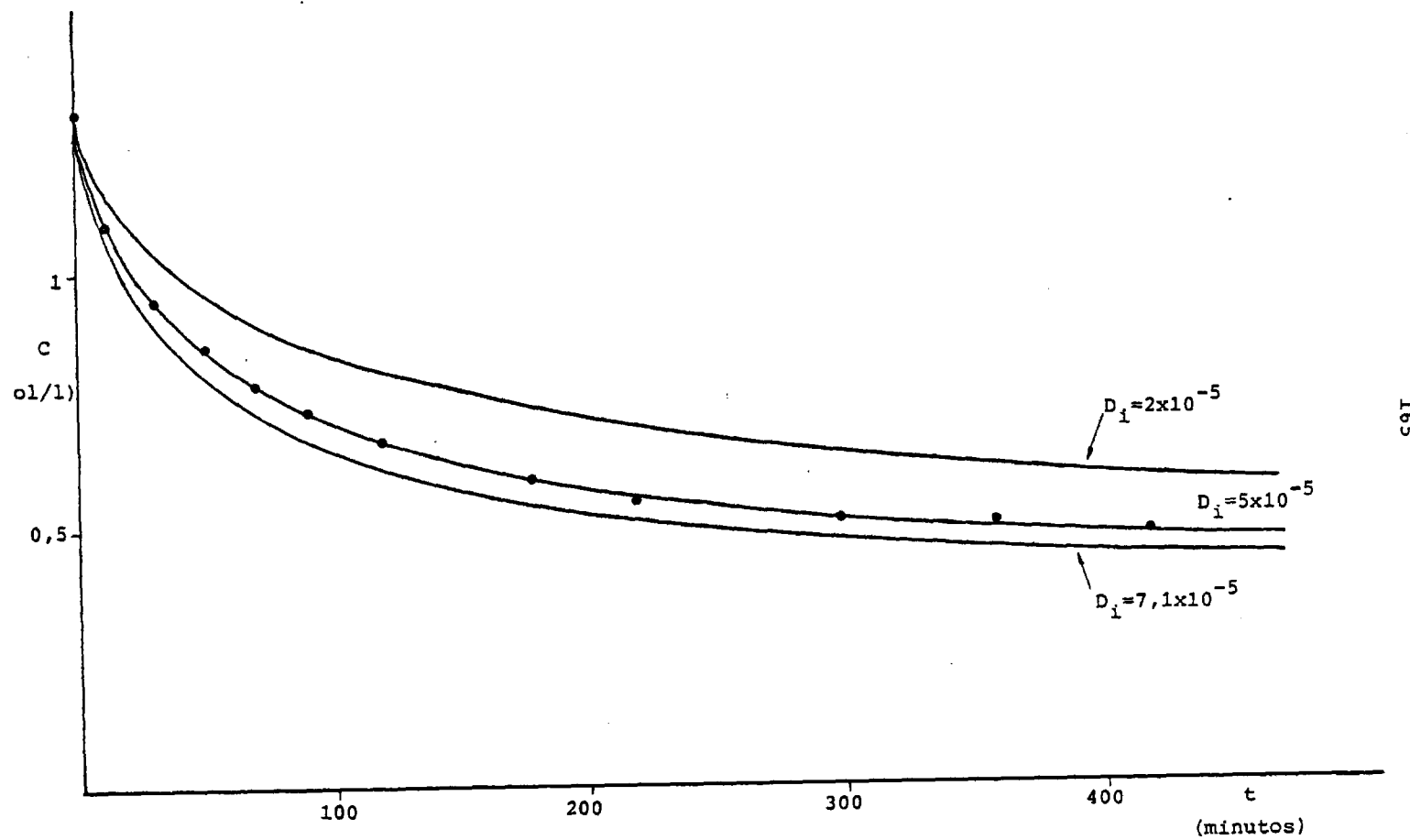


FIGURA 6.24 Experimento C-32 (40°C)

6.4. COEFICIENTE DE DIFUSIÓN INTERNA: DISCUSIÓN DE LOS MISMOS

Los valores obtenidos para los coeficientes de difusión interna del fenol en carbón activo las tres temperaturas de trabajo, son superiores a los correspondientes valores del coeficiente de difusión molecular del fenol en agua, D_m . Este hecho pone de manifiesto la contribución del mecanismo de migración superficial en la transferencia del adsorbato en el interior del carbón activo. Esta contribución como se comentará a continuación es en algunos casos de gran importancia dependiendo de las condiciones de operación ya que hace que los valores de D_i sean hasta unas diez veces superiores al correspondiente coeficiente de difusión molecular.

Para sistemas similares al aquí utilizado Edeskuty y Amundson (62) obtuvieron un coeficiente de difusión interna de $0,89 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 25°C . Spahn y Schluender (47), utilizando un modelo de núcleo de crecimiento, dieron para el sistema fenol-carbón activo un valor de D_i de $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, también a 25°C . Schwuger, Jungten y Peters (66) obtienen para ese mismo sistema a la misma temperatura, coeficientes de difusión interna comprendidos entre $0,94$ y $2,22 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Para el sistema benzaldehído - agua-carbón activo, utilizando un tratamiento matemático similar al aquí empleado, Furusawa y Smith (68) encontraron un coeficiente de difusión interna cinco veces superior al correspondiente coeficiente de difusión del benzaldehído en agua a la misma temperatura.

En las figuras 6.25 y 6.26 se han representado los coeficientes de difusión interna obtenidos a 25 y 40°C respectivamente, frente a la pendiente de la isoterma de equilibrio, k , representativa de cada experimento. Hay que hacer notar la dispersión observada en estas representaciones, que se hace aún mayor para los coeficientes obtenidos a 10°C . Las causas de esta dispersión de valores son las siguientes:

a) La ecuación diferencial representativa del fenómeno de difusión en el interior de los poros, presenta soluciones muy poco acusadas respecto al parámetro D_i , es decir, para variaciones sensibles del valor de éste parámetro, las soluciones de la ecuación diferencial permanecen prácticamente invariables, lo que hace que pequeños errores experimentales en la medida de las concentraciones, o en la determinación de cualquiera de las variables utilizadas en el procedimiento de obtención de los coeficientes de difusión interna, conduzcan a grandes variaciones en estos coeficientes.

b) La hipótesis utilizada en el modelo matemático, de que la isoterma de equilibrio es una recta, conduzca errores en la obtención de D_i . Dado que el carbón activo utilizado es un carbón comercial, presenta características no totalmente homogéneas, por lo que en la obtención de las relaciones de equilibrio existe un determinado grado de error, que es causa de la dispersión en los valores de D_i . La zona de bajas concentraciones (pendientes elevadas), es muy difícil de obtener experimentalmente con precisión. Esta zona de las isotermas de equilibrio es la que más influencia tiene al tratar de obtener los valores de D_i . De los diversos criterios que se han ensayado para la determinación del valor de K correspondiente a cada experimento (utilización de las ecuaciones de Freundlich, y de Langmuir, individualmente y tratando de ajustar la parte inicial de la isoterma a la ecuación de Langmuir y la parte final a la de Freundlich), el que ha conducido a una menor dispersión en los valores de D_i , es el de la utilización de la ecuación de Prausnitz siendo la pendiente K de cada experimento, la de la cuerda que une sobre la isoterma el punto inicial del experimento con el punto de equilibrio

De acuerdo con la expresión que relaciona el coeficiente de difusión interna D_i con el coeficiente de difusión en el líquido que lleva los poros, D , y con el coeficiente de migración superficial, D_s :

$$D_i = D + k \cdot D_s \quad (6.36)$$

La variación del coeficiente de difusión con la con la pendiente de la isoterma de equilibrio, sería una relación lineal si los coeficientes D y D_s fueran constantes con la concentración. De esta forma, la representación de D_i frente a k conduciría a una recta que tendría a D_s como pendiente y a D como ordenada en el origen. Sin embargo, como se observa en las figuras (6.25) y (6.26), los resultados obtenidos en los experimentos cinéticos a 25 y 40°C, no conducen a este tipo de relación. No es de esperar que el valor de D varíe con la concentración, ya que es un coeficiente que representa la difusión en el líquido en el interior de los poros, y la concentración es en todos los casos muy baja y presenta variaciones muy pequeñas. En principio cabe esperar que el coeficiente D sea inferior al de difusión molecular, D_m , ya que se vería afectado por un factor de tortuosidad. Suponiendo pues que el coeficiente D permanece constante con la concentración para cada temperatura, será el coeficiente de difusión superficial el que varía con la concentración en el sólido, es decir, con el grado de recubrimiento de la superficie adsorbente.

A pesar de la dispersión ya comentada de los valores de D_i , se observa que al representarlos en escala logarítmica frente a la pendiente k , se ajustan a una relación lineal (figura 6.27), lo que ha permitido expresar los resultados como las ecuaciones de dos rectas:

$$(25^\circ\text{C}) \quad \log (D_i \times 10^5) = 3.098 \cdot 10^{-5} \cdot k + 0,4235 \quad (6.53)$$

$$(40^\circ\text{C}) \quad \log (D_i \times 10^5) = -8,131 \cdot 10^{-6} \cdot k + 0,6439 \quad (6.54)$$

Aunque la pendiente de la isoterma de equilibrio k es una forma de

expresar la concentración de adsorbato en el sólido adsorbente, dado que la isoterma correspondiente a 25 y 40°C no tienen la misma expresión, no resulta útil esta variable para comparar los resultados a las dos temperaturas. Se ha representado con este fin, en la figura (6.28), los valores del coeficiente de difusión interna D_i frente a la concentración media en la fase sólida, \bar{n} , definida en el apartado 6.3.4, obteniéndose las dos curvas que se observan en dicha figura, y que corresponden a la ecuaciones (6.53) y (6.54).

La naturaleza y tendencia de las curvas del coeficiente de difusión interna D_i frente a la concentración media \bar{n} es claramente diferente a 25 y 40°C. A 25°C se observa que el coeficiente de difusión interna tiene valores elevados para pequeños valores de \bar{n} , es decir, para grados de recubrimiento pequeño, que alcanzan valores de hasta $1,25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, que supone un coeficiente de difusión más de diez veces superior al de difusión molecular a esa temperatura ($D_m = 1,18 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$). La tendencia de la curva obtenida es asintótica, y extrapolando hasta un valor de \bar{n} de 2 mmol/l, que supone aproximadamente desde un punto de vista práctico, el valor máximo de la capacidad de adsorción del carbón, el coeficiente de difusión sería de aproximadamente $2,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, lo que supone aún un valor mas del doble del coeficiente de difusión molecular. Esto implica que la migración superficial tiene importancia aún a elevados valores de \bar{n} , y que esa importancia aumenta de forma exponencial con la disminución de \bar{n} . Desde un punto de vista físico se explica que al aumentar el número de moléculas retenidas sobre la superficie del carbón, se vea dificultada la migración de estas moléculas hacia otros centros activos, mientras que para bajos valores de \bar{n} (pocas moléculas retenidas sobre la superficie) existirían mayor proporción de centros activos libres para ser ocupados por el mecanismo de migración superficial.

Para 40°C la situación es totalmente diferente. Por un lado, los valores del coeficiente de difusión interna D_i obtenidos son inferiores a los correspondientes valores a 25°C, excepto para valores

de \bar{n} superiores a 0,65mmol/l, e incluso para valores superiores de \bar{n} , se puede afirmar (dada la dispersión de puntos comentada anteriormente), que los correspondientes valores de D_i son muy similares a los obtenidos a 25°C.

Por otra parte la pendiente de la recta que relaciona el coeficiente D_i con k es negativa, y muy inferior a la obtenida a 25°C, lo que indica el coeficiente de difusión interna D_i tiende a aumentar ligeramente cuando aumenta el grado de recubrimiento de la superficie del carbón adsorbente del fenol. Desde un punto de vista práctico, y dada la rigidez del modelo matemático respecto al parámetro D_i , se puede afirmar que no existe variación de este coeficiente con la concentración, y se puede suponer un valor medio del mismo que sería de $3,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor es superior al correspondiente a la difusión libre del fenol en el agua a 40°C ($D_m = 2,58 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$).

La diferencia de comportamiento de los coeficientes de difusión interna con la concentración \bar{n} para las dos temperaturas, pone de manifiesto claramente, la existencia de un cambio de mecanismo en la adsorción de las moléculas de fenol sobre el carbón activo, al variar la temperatura, que ya se había puesto de manifiesto en la comparación de las isotermas de equilibrio del sistema a las distintas temperaturas de trabajo. Todo parece indicar que el aumento de la temperatura hace que aumenten las fuerzas de los enlaces donador-aceptor entre el anillo bencénico del fenol y la estructura grafitica de la superficie adsorbente del carbón activo. Este aumento en las energías de adsorción dificultaría la migración de las moléculas adsorbidas desde unos centros activos a otros.

Una posible explicación de este comportamiento se encuentra al considerar que la energía neta de adsorción se puede expresar como:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{adsorción PhOH}} - \Delta H_{\text{desorción H}_2\text{O}} \quad (6.55)$$

Como ya se dijo al comentar las discrepancias del comportamiento de

las isothermas de equilibrio con la regla de Traube, el tipo de interacción adsorptiva del fenol en el carbón, debe ser una interacción específica con valores netos de la energía de adsorción no despreciable. Estos valores no permanecen constantes con la temperatura, y parece ser (37) que también varían con el grado de recubrimiento del carbón. Desgraciadamente, la falta de datos sobre los ΔH de adsorción del fenol y de desorción del agua, no permiten el cálculo de las energías de adsorción netas del fenol a 25 y 40°C.

Aparte de las anomalías ya señaladas en el apartado 6.1, encontradas en la bibliografía para las isothermas del p-nitrofenol, se han encontrado perturbaciones en la relación entre el coeficiente de difusión interna y la temperatura, para la adsorción de varios compuestos orgánicos en disolución acuosa (entre ellos el fenol), sobre carbón activo, en el intervalo de temperaturas de 37 y 41 °C. (97).

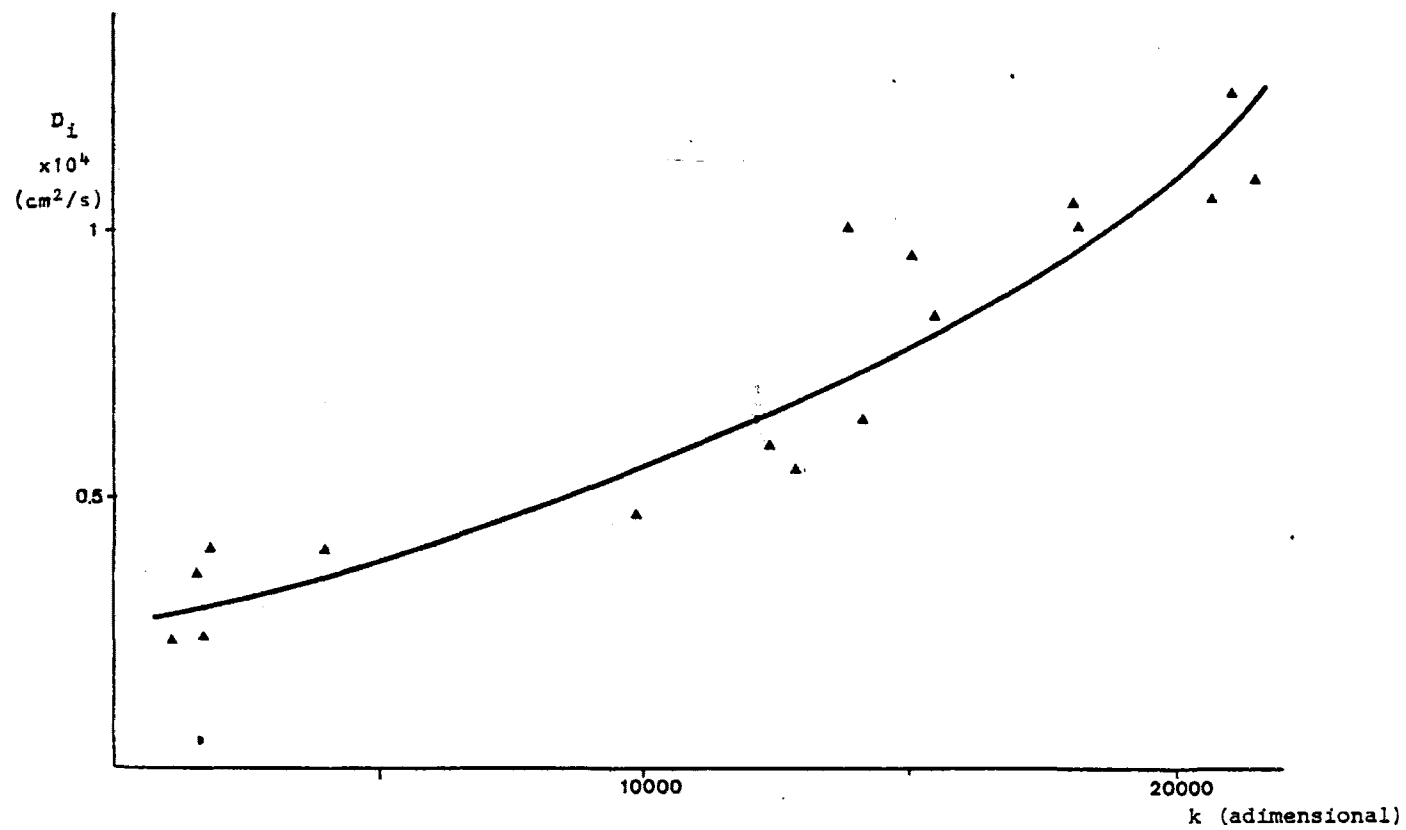


FIGURA 6.25 Experimentos cinéticos a 25°C

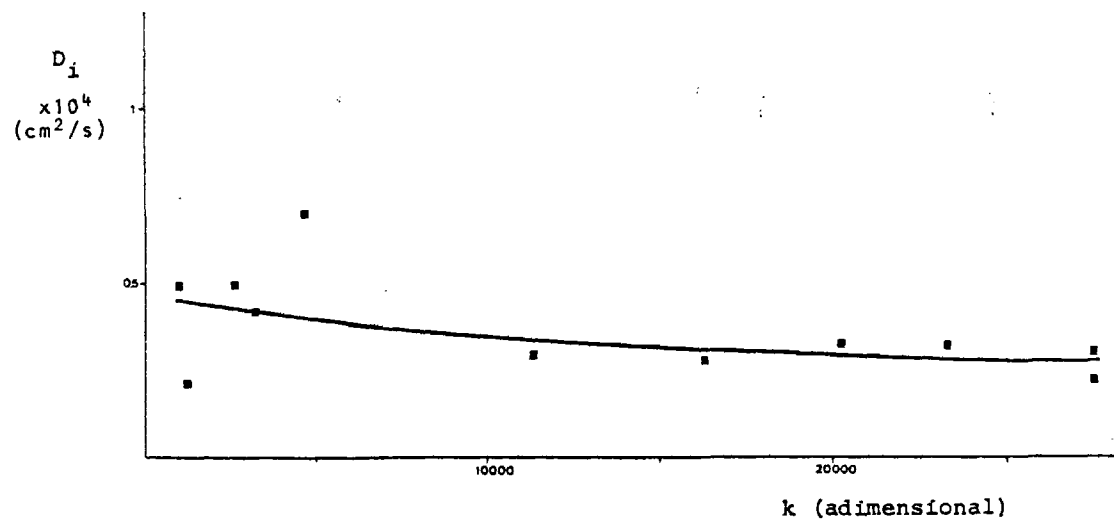


FIGURA 6.26 Experimentos cinéticos a 40°C

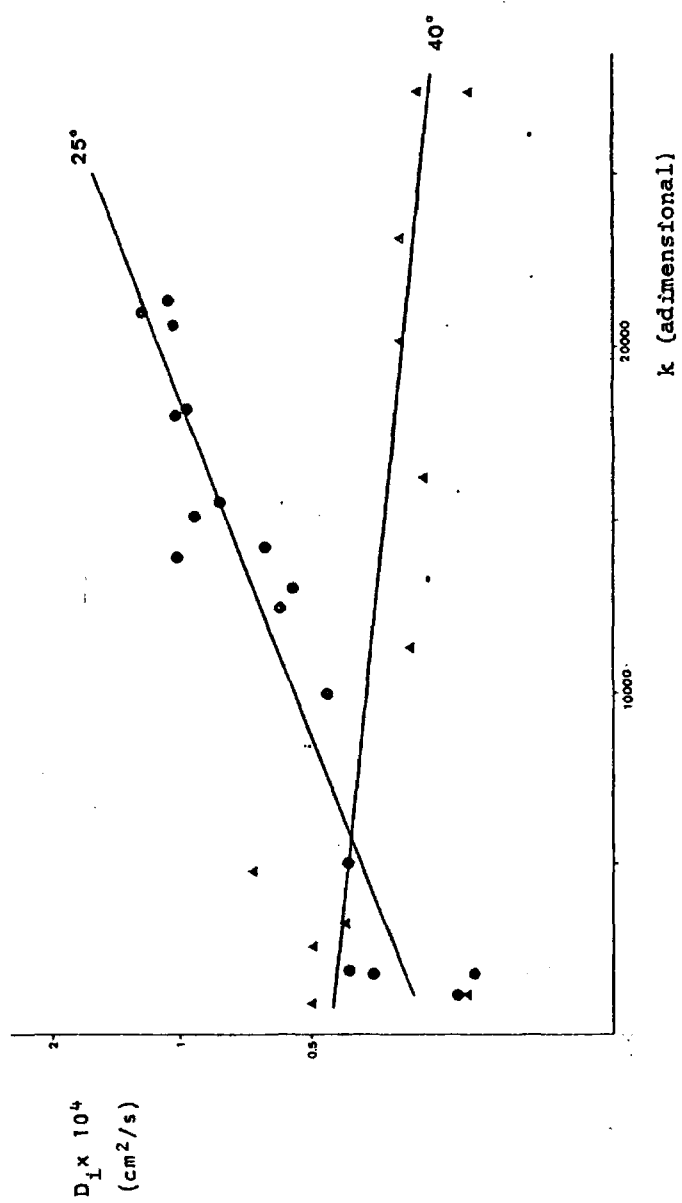


FIGURA 6.27

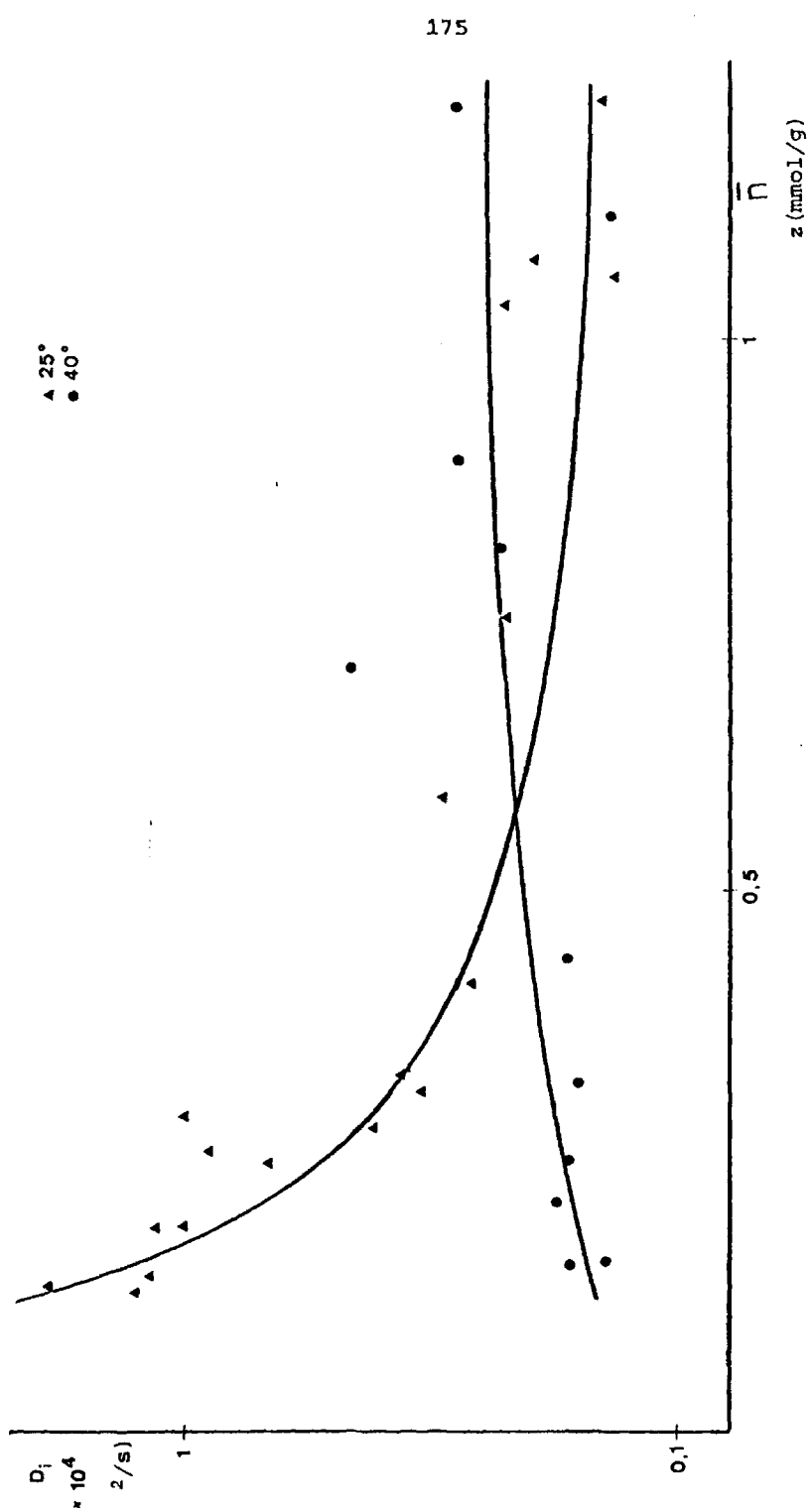


FIGURA 6.28

6.4.2 COEFICIENTES DE MIGRACION SUPERFICIAL

Para el cálculo de los coeficientes de migración superficial se ha utilizado la ecuación (6.36). Para ello es necesario suponer los valores del coeficiente de difusión en el líquido que llena los poros, D , que se supone como constante. De acuerdo con la bibliografía puede estimarse para el carbón activo un factor de tortuosidad $\tau = 2,5$, que relaciona el coeficiente de difusión molecular D_m con D según la expresión:

$$D = \frac{D_m}{\tau} \quad (6.55)$$

De esta forma se obtiene para 25°C un valor de $D = 4,72 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, y para 40°C, $D = 1,03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. En la tabla (6.7) se se dan los valores de los coeficientes de migración superficial calculados, así como el tanto por cien de contribución de la migración superficial al coeficiente de difusión interna D_i . Lógicamente estos valores así obtenidos vendrán afectados del error correspondiente a utilizar los valores de D_i y k de cada experimento, que como ya se vió presentaban una notable dispersión. No obstante permiten evaluar la importancia y magnitud del coeficiente de migración superficial.

Para 25°C los coeficientes de migración superficial están comprendidos entre $3,93 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $1,92 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, que suponen contribuciones al coeficiente de difusión interna comprendidos entre el 77,5 y el 96,2%. Para 40°C los valores calculados de D_s , que se dan en la tabla 6.8, están entre $4,21 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $4,38 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ que suponen contribuciones comprendidas entre el 53,09 y el 85,26%.

En ambos casos, aunque la dispersión es muy grande, se observa una tendencia al aumento del coeficiente de la migración superficial con el aumento del grado de recubrimiento en la superficie del adsorbente. Para valores de \bar{n} bajos, los valores de D_s permanecen prácticamente constantes, así, para \bar{n} comprendidos entre 0 y 0,5 mmol/g, se obtendría un valor medio de D_s de aproximadamente $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ para 25°C y de $9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ en los experimentos a 40°C.

Para concentraciones mayores, a ambas temperaturas, los valores del coeficiente D_s aumentan rapidamente con el valor de \bar{n} . Esta tendencia es similar a la observada para el fenol y el p-nitrofenol Johansson y Neretnieks (88) . Los valores aquí determinados de D_s están de acuerdo con los órdenes de magnitud encontrados en la bibliografía para sistemas similares (71,75,89).

Exp.	D_i $\times 10^5$	contribución migración s.	D_s $\times 10^9$	\bar{n}	k
C-1	8,4	94,4	5,07	0,130	15622
C-2	10,0	95,3	6,80	0,289	14012
C-8	2,1	77,5	9,24	1,060	1762
C-9	2,3	79,5	15,70	1,221	1162
C-10	4,1	88,5	19,30	1,036	1876
C-11	6,0	92,1	4,42	0,332	12497
C-12	10,5	95,5	5,50	0,192	18226
C-13	9,5	95,0	5,95	0,260	15164
C-14	4,7	90,0	4,24	0,416	9961
C-15	10,9	95,7	4,82	0,130	21620
C-16	5,6	91,6	3,93	0,316	13037
C-17	6,5	92,7	4,22	0,282	14271
C-18	3,6	86,9	18,60	1,078	1677
C-19	12,5	96,2	5,69	0,138	21140
C-20	10,6	95,5	4,86	0,144	20858
C-21	10,0	95,3	5,19	0,935	18345
C-22	4,1	88,5	8,95	0,750	4052
	cm^2/s	%	cm^2/s	mmol/g	

TABLA 6.7 Coeficientes de migración superficial a 25°C.

Exp.	D_i $\times 10^5$	contribución migración s.	D_s $\times 10^9$	\bar{n}	k
C-23	2,9	64,4	0,67	0,154	27665
C-24	3,2	67,7	0,93	0,270	23417
C-25	3,2	67,7	1,07	0,250	20346
C-26	2,8	63,1	1,08	0,320	16365
C-27	3,0	65,6	1,73	0,435	11353
C-28	4,2	75,4	9,65	0,812	3282
C-29	7,0	85,2	12,50	0,701	4740
C-30	5,0	79,3	15,30	0,884	2581
C-31	2,2	53,1	0,42	0,154	27737
C-32	5,0	79,4	43,80	1,211	905
C-33	2,2	53,0	9,43	1,111	1238
	cm^2/s	%	cm^2/s	mmol/g	

TABLA 6.8 Coeficientes de migración superficial a 40°C.

7. CONCLUSIONES

- 1.- Las isothermas de equilibrio de adsorción del sistema disolución acuosa de fenol-carbón activo, son reproducidas por la ecuación de Prausnitz con un error inferior al 4%. Es de prever que esta ecuación pueda ser útil para la predicción del equilibrio en otros sistemas.
- 2.- La ecuación de equilibrio de Freundlich es válida para medianas y elevadas concentraciones, desviándose de los resultados experimentales en la zona de bajas concentraciones. La ecuación de equilibrio de Langmuir solo es válida en la zona de bajas concentraciones.
- 3.- La capacidad de adsorción del carbón activo aumenta al disminuir la temperatura, al ser menores las fuerzas repulsivas entre las moléculas de fenol.
- 4.- El sistema en estudio no cumple la regla de Traube, según la cual deberían coincidir las isothermas reducidas a diversas temperaturas. Tal circunstancia indica que la adsorción del fenol sobre carbón activo es un fenómeno en el que intervienen mecanismos de adsorción química, con formación de enlaces donador-aceptor entre el anillo aromático del fenol y la superficie grafitica del carbón activo.
- 5.- Se ha comprobado la validez del modelo matemático de difusión en los poros, utilizado en anteriores investigaciones sobre adsorción gas-sólido, dada la concordancia entre las curvas teóricas obtenidas mediante dicho modelo, y las experimentales.
- 6.- Los elevados valores de los coeficientes de difusión interna obtenidos a las tres temperaturas experimentales, ponen de manifiesto la importancia del mecanismo de migración superficial cuya contribución llega a ser superior al 90% en la mayoría de los experimentos realizados. Esta contribución hace que los valores del coeficiente de difusión interna sean hasta diez

veces superiores a la del coeficiente de difusión molecular del fenol en agua.

- 7.- Los valores obtenidos para los coeficientes de difusión interna varían de forma no lineal con la pendiente de la isoterma de equilibrio, lo que indica que el coeficiente de migración superficial no permanece constante con el grado de recubrimiento de la superficie del adsorbente. Concretamente para los experimentos cinéticos a 25 y 40°C se han obtenido las siguientes relaciones:

$$25^{\circ}\text{C} \quad \log (D_i \times 10^5) = 3,098 \times 10^{-5} k + 0,4235$$

$$40^{\circ}\text{C} \quad \log (D_i \times 10^5) = -8,131 \times 10^{-6} k + 0,6439$$

- 8.- A 25°C, el coeficiente de difusión interna D_i , disminuye al aumentar la concentración de fenol sobre el carbón activo, desde valores de $1,25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, hasta un valor asintótico de aproximadamente $2,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Esta disminución se debe al entorpecimiento de la migración superficial por aumentar el recubrimiento de la superficie del adsorbente por las moléculas de fenol.
- 9.- Los valores obtenidos para el coeficiente de difusión interna a 40°C son sensiblemente inferiores a los de 25°C en la zona de pequeños valores de la concentración superficial \bar{n} , (inferiores a 0,65 mmol/g). La variación de D_i con \bar{n} es mucho menos acusada que a 25°C, por ser la contribución de la migración superficial bastante menos importante a 40°C que a 25°C, al variar el mecanismo de adsorción del fenol sobre los centros activos del adsorbente con la temperatura.
- 10.- Se han calculado los valores correspondientes al coeficiente de migración superficial D_s , suponiendo un factor de tortuosidad de 2,5 para el carbón activo. A 25°C, los valores de D_s están comprendidos entre $3,93 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $1,93 \times 10^{-8}$

cm^2/s . A 40°C estos valores oscilan entre $4,21 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $4,38 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Para pequeñas concentraciones de fenol sobre el carbón activo, los valores medios de D_s son para 25 y 40°C , de $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ respectivamente. Para valores elevados de la concentración, los valores de D_s aumentan considerablemente.

134

8. RECOMENDACIONES

- 1.- Deberían determinarse las isothermas de equilibrio del sistema investigado a otras temperaturas, con la finalidad de correlacionar los valores de los parámetros de la ecuación de Prausnitz con la misma.
- 2.- Debería comprobarse la validez de la ecuación de Prausnitz para valores de la concentración de equilibrio superiores a los utilizados en este trabajo.
- 3.- Debe ampliarse el estudio del equilibrio aquírealizado, a otros sistemas adsorbato-adsorbente. Así mismo, debe investigarse la competencia adsorbato-disolvente, realizando experimentos con disolventes distintos del agua.
- 4.- Utilizando la técnica desarrollada para la determinación del coeficiente de difusión interna, se recomienda iniciar el estudio de la predicción de las curvas de rotura en lechos fijos de adsorbentes.
- 5.- Debe investigarse la adsorción de mezclas multicomponentes.
- 6.- Con el fin de obtener valores precisos del coeficiente de migración superficial, sería interesante el poner a punto la resolución numérica del modelo matemático, sin considerar constante el valor de la pendiente de la relación de equilibrio.
- 7.- Para interpretar lo mas correctamente posible el cambio de mecanismo en la adsorción del fenol sobre carbón activo, sería de interés el realizar experimentos a temperaturas comprendidas entre los 25 y 40°C.

9. APENDICE

9.1 CARACTERÍSTICAS DEL ADSORBENTE

9.1.1 CARACTERÍSTICAS GEOMETRICAS DE LAS PARTICULAS

El planteamiento correcto de las condiciones de contorno para el modelo matemático de difusión en los poros, requiere la definición de un radio de partícula único, que según se vió venía definido por:

$$r R = \frac{3}{2} \frac{R_c z_c}{R_c + z_c}$$

Para el cálculo del mismo, se determinaron distribuciones del diámetro de partícula y de la longitud de las mismas, adoptándose luego los valores medios. Las medidas se hicieron directamente con un calibrador, obteniéndose los siguientes resultados:

$$\bar{d}_c = \text{diámetro medio de partícula} = 3,16 \text{ mm}$$

$$\bar{z}_c = \text{longitud media de partícula} = 4,50 \text{ mm}$$

El valor obtenido para el radio equivalente fue:

$$R = 1,755 \text{ mm}$$

9.1.2 DENSIDAD APARENTE DE LAS PARTICULAS

La densidad aparente de las partículas, ρ_p , se determinó por dos procedimientos:

- a) A partir del volumen medio de partícula, calculado mediante los valores de \bar{d}_c y \bar{z}_c obtenidos anteriormente. Este volumen medio de partícula resultó ser:

$$V_c = 35,31 \text{ mm}^3$$

Se pesaron un determinado número de partículas escogidas al azar, N_p , después de haber sido mantenidas en estufa a 110°C durante 24 horas. La densidad aparente se calculó entonces mediante la relación:

$$\rho_p = \frac{P_1}{N_p V_c} \quad (9.1)$$

y se obtuvo un valor de la misma de: $\rho_p = 0,567 \text{ g/cm}^3$ partícula

b) Por picnometría de mercurio en un porosímetro AMINCO 5-7137, después de mantener el carbón en estufa a 110°C durante 24 horas. El valor de la densidad aparente obtenido fue de :

$$\rho_p = 0,557 \text{ g/cm}^3 \text{ partícula}$$

Se puede observar que la diferencia entre los dos valores de la densidad obtenidos es inferior al 2%. Se tomó como valor de la densidad aparente el valor medio de ambos:

$$\rho_p = 0,560 \text{ g/cm}^3 \text{ partícula}$$

9.1.3 DENSIDAD REAL DEL ADSORBENTE Y POROSIDAD DE LAS PARTICULAS

La densidad real del adsorbente se determinó por picnometría de He en el Instituto de Química Física "Rocasolano" del C.S.I.C., obteniéndose un valor de:

$$\rho = 1,85 \text{ g/cm}^3 \text{ de sólido}$$

El volumen total de poros, se puede calcular, conociendo ρ y ρ_p , mediante la expresión:

$$V_p = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho} = 1,251 \text{ cm}^3 \text{ de poro/g} \quad (9.2)$$

y la porosidad total será:

$$\alpha_p = V_p (1/\rho_p) = 0,701 \quad (9.3)$$

vinieriendo expresada en cm^3 de poro/ cm^3 de partícula.

No obstante, por el procedimiento anteriormente descrito, el valor de la porosidad obtenido es el correspondiente a los poros accesibles por el He. Ya que se ha trabajado con disoluciones acuosas de fenol, y tanto el agua como el fenol poseen un diámetro cinético superior al del helio, se determinó la porosidad por otro procedimiento, que es una modificación de la técnica descrita por Satterfield (45).

Se pesó una cantidad W de carbón. Se introdujo en un matraz aforado de 100 cm^3 , y se sometió a ebullición, una vez introducida un determinado volumen de agua destilada, durante media hora. Pasado este tiempo se dejó enfriar el matraz hasta temperatura ambiente, y se enrasó con agua destilada a 100 cm^3 . Se pesó el matraz obteniéndose un peso P_1 . Posteriormente se vació el matraz y se llenó únicamente con agua hasta 100 cm^3 . Se pesó de nuevo obteniéndose un peso P_2 . El volumen total de poros se calculó mediante la siguiente expresión:

$$V_p = \frac{1}{\rho_L} \left| \frac{P_1 - P_2}{W} - 1 \right| + \frac{1}{\rho_p} \quad (\text{cm}^3 \text{ poro/g}) \quad (9.4)$$

siendo ρ_L la densidad del agua a la temperatura de trabajo. El valor de V_p así obtenido, y el correspondiente valor de la porosidad fueron:

$$V_p = 1,232 \text{ cm}^3 \text{ de poro/g} \quad ; \quad \alpha_p = 0,690$$

Como era de esperar, el valor de la porosidad obtenido por este procedimiento es ligeramente inferior al obtenido mediante el He. Para los cálculos del modelo matemático descrito en el apartado 6 se utilizó el valor de la porosidad determinada mediante agua.

9.1.4 POROSIMETRIA DE MERCURIO. DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE POROS Y SUPERFICIES ESPECIFICAS

La porosimetría de mercurio está basada en el hecho de que una presión determinada es necesaria para forzar al Hg a penetrar en los poros. Esta presión está dada por la ecuación de Young y Laplace, la cual, para poros circulares de radio r puede ser escrita en la forma:

$$p = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r} \quad (9.5)$$

donde γ es la tensión superficial, y θ el ángulo de contacto (90). La distribución del volumen de poros se mide por determinación del volumen acumulativo que penetra en la muestra a medida que aumenta la presión. Las presiones se convierten en radios de poro mediante la ecuación (9.5).

Se realizó una porosimetría de Hg con el carbón AC-35-3mm, en un porosímetro AMINCO 5-7137, obteniéndose los siguientes resultados:

$$V_p = 0,852 \text{ cm}^3 \text{ poro/g} ; \text{ Area específica} = 160 \text{ m}^2/\text{g}$$

En la gráfica 9.1 se representa el volumen acumulado de poros frente al diámetro de los mismos. El porosímetro trabaja a una presión máxima de 60000 PSI, que corresponde a un diámetro de poro de 30 Å. Comparando este valor de V_p con el obtenido mediante agua y helio, se observa que existe una considerable proporción de poros de diámetro inferior a 30 armstrongs.

Se puede establecer de forma aproximada la siguiente distribución de tamaño de poros:

	diámetro Å	V_p
Volumen de empaquetamiento	$\phi > 10000$	0,32
macroporos	$10000 > \phi > 500$	0,30
mesoporos	$500 > \phi > 20$	0,30
microporos	$20 > \phi$	0,31

La superficie específica total, determinada por el método B.E.T. resultó ser de $762,4 \text{ m}^2/\text{g}$, lo cual indica que la mayor parte de dicha superficie corresponde a poros de diámetro inferior a 30 \AA .

En la tabla 9.1 se resumen todas las características del adsorbente expuestas en este apartado.

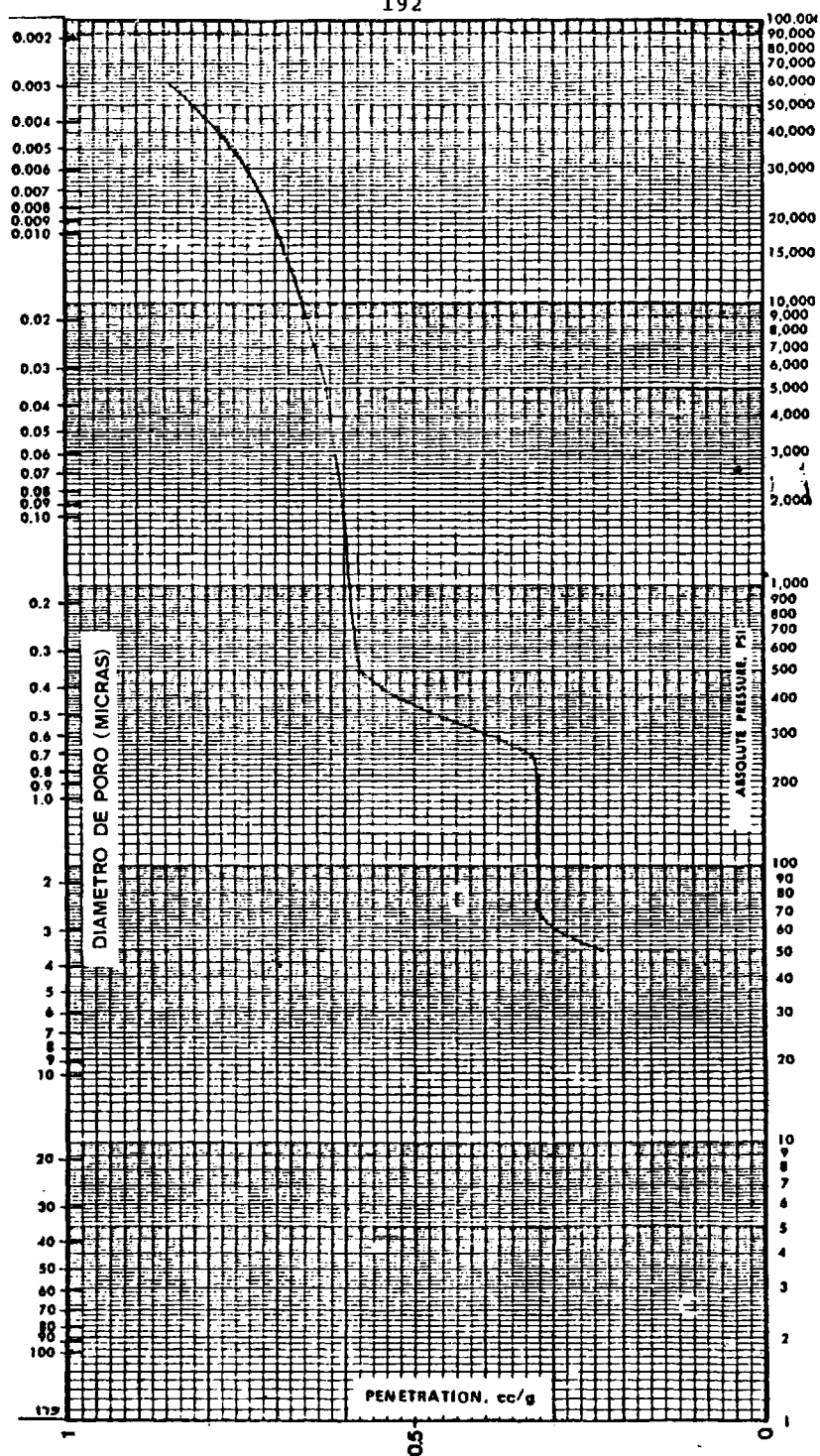


FIGURA 9.1 POROSIMETRIA DE MERCURIO CARBON AC-35-3 MM Ø.

TABLA 9.1

CARACTERISTICAS DEL CARBON ACTIVO AC-35-3 mm

\bar{d}_c	= 3,16 mm	(diámetro medio de partícula)
\bar{z}_c	= 4,50 mm	(longitud media de partícula)
V_c	= 35,31 mm ³	(volumen medio de partícula)
R	= 1,755 mm	(radio equivalente de partícula)
ρ_p	= 0,56 g/cm ³	(densidad aparente de partícula)
V_p	= 1,232 cm ³	poro/g (volumen total de poros)
α_p	= 0,690 cm ³	poro/cm ³ partícula (porosidad)
S_{BET}	= 762,4 m ² /g	(superficie específica total)
S_{Hg}	= 160 m ² /g	(superficie específica porosímetro)

9.2 CALCULO DE LAS DIFUSIVIDADES MOLECULARES Y DE LAS SOLUBILIDADES DEL FENOL EN AGUA.

Para el cálculo de las difusividades del fenol en agua, se utilizó como dato de partida el valor del coeficiente de difusión determinado experimentalmente a 20°C : $D_m = 0,82 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (91). El cálculo de los D_m correspondientes a las temperaturas de trabajo se realizó a partir de la ecuación de Wilke y Chang (92):

$$(D_{mT1}) = (D_{mT2}) \frac{T2}{T1} \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (9.6)$$

tomando los datos de las viscosidades de la bibliografía.

En la tabla 9.2 se dan los valores de las viscosidades del agua y los valores de D_m para las temperaturas de trabajo, así como los valores de D_m calculados mediante la correlación de Othmer y Thacker (93).

Dada la relativa falta de concordancia entre los valores de los coeficientes de difusión de compuestos fenólicos en agua propuestos por diversos autores, se decidió realizar también la determinación experimental del mismo en el laboratorio, comparando dicho resultado con el encontrado en la bibliografía. En el apartado 9.2.1 se describe brevemente la técnica utilizada y los resultados alcanzados, que han constituido un trabajo de Tesina del Departamento de Ingeniería Química

Las solubilidades del fenol en agua a 10, 25 y 40°C se obtuvieron directamente de la bibliografía (94), y los valores obtenidos se incluyen también en la tabla 9.2.

TABLA 9.2

T	μ_{H_2O}	D_m	D_m Othmer y Thacker	solubilidad
10	1,3077	$0,32 \times 10^{-5}$	$0,64 \times 10^{-5}$	861,54
25	0,8937	$1,18 \times 10^{-5}$	$0,98 \times 10^{-5}$	1003,00
40	0,6560	$2,58 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-5}$	1128,36
°C	centipoise	cm ² /s	cm ² /s	mmol/l

9.2.1 DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL COEFICIENTE DE DIFUSION MOLECULAR DEL FENOL EN AGUA

Se diseñó y construyó una célula de difusión libre de vidrio, muy simplificada(97), para la que resultaba muy fácil aplicar y visualizar las ecuaciones de difusión en régimen no estacionario.

La célula constaba de dos ramas estrechas y largas de vidrio separadas por una llave. Una de las ramas se encontraba inicialmente llena de una disolución de fenol, y la otra rama estaba llena de agua destilada. Al abrir la llave de separación se producía la difusión molecular del soluto de una rama a la otra, con una velocidad caracterizada por el coeficiente de difusión molecular. Analizando las concentraciones al cabo de un cierto tiempo, y aplicando un modelo matemático de difusión en régimen no estacionario, se determinó el valor de D_m . A 25°C, el valor medio obtenido fue de $0,91 \times 10^{-5}$ cm²/s.

9.3 ANÁLISIS DE LAS DISOLUCIONES DE FENOL

La concentración de las disoluciones acuosas de fenol se determinó por espectrofotometría de ultravioleta, utilizando para ello un espectrofotómetro de UV de doble haz Varian Super Scan 1.

Primeramente se hizo un barrido de todo el espectro U.V. con el fin de elegir la mejor longitud de onda para el análisis. El pico de absorción elegido fue el correspondiente a una longitud de onda de 269 nm (figura 9.2). Se realizó un calibrado para esta longitud de onda, utilizando una anchura de rendija de 0,1 nm.

Se observó que la ley de Lambert-Beer se cumplía para concentraciones inferiores a 1,1 mmol/l (figura 9.3), obteniéndose para estas condiciones un valor de la constante k , calculada por el método de mínimos cuadrados de:

$$k = 0,70312$$

siendo:

$$C = k A \quad (9.7)$$

C = concentración (mmol/l)

A = absorbancia

Para el análisis de disoluciones con concentraciones superiores a 1,1 mmol/l, se diluyeron previamente las muestras, procediendo a continuación del modo indicado.

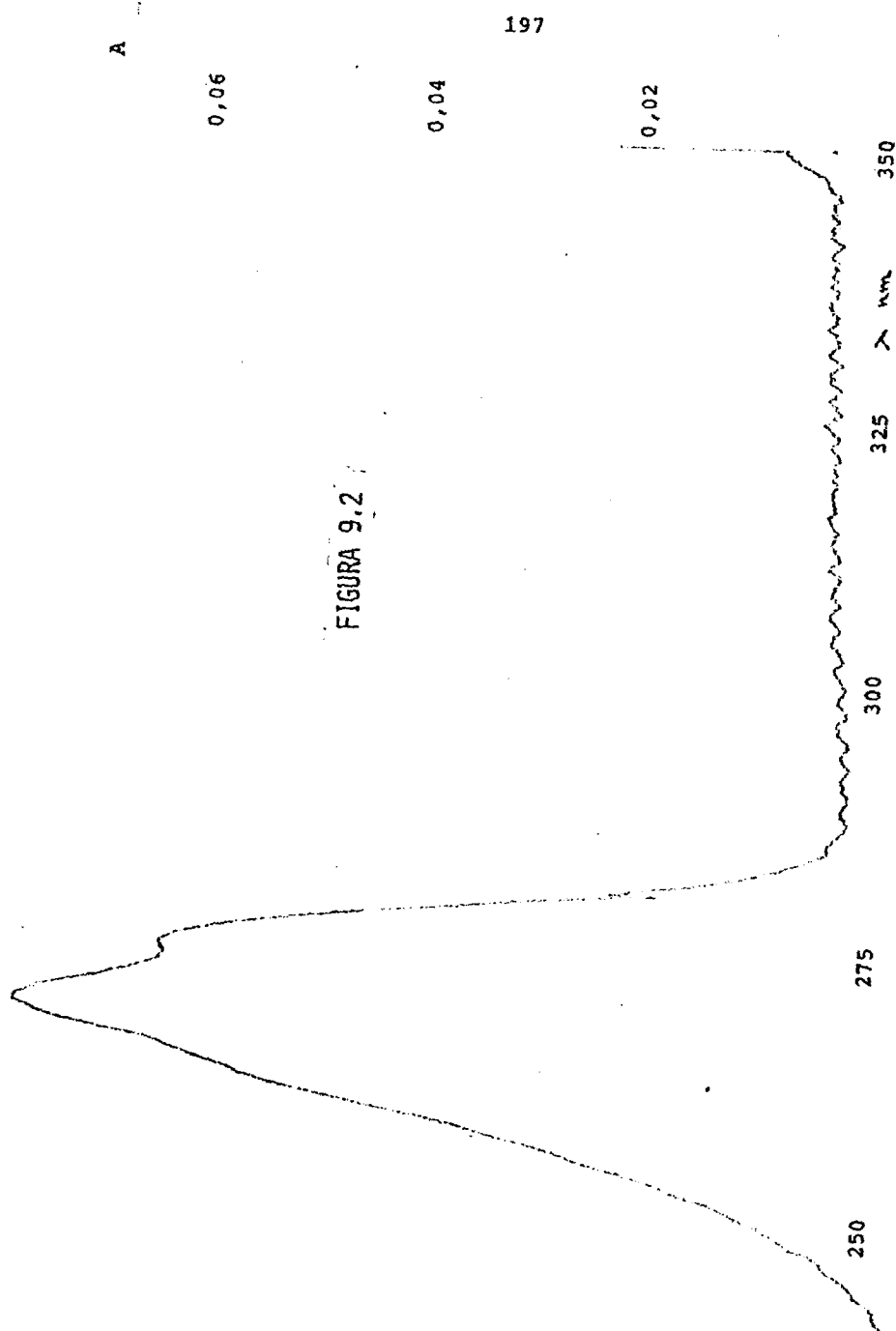


FIGURA 9.2

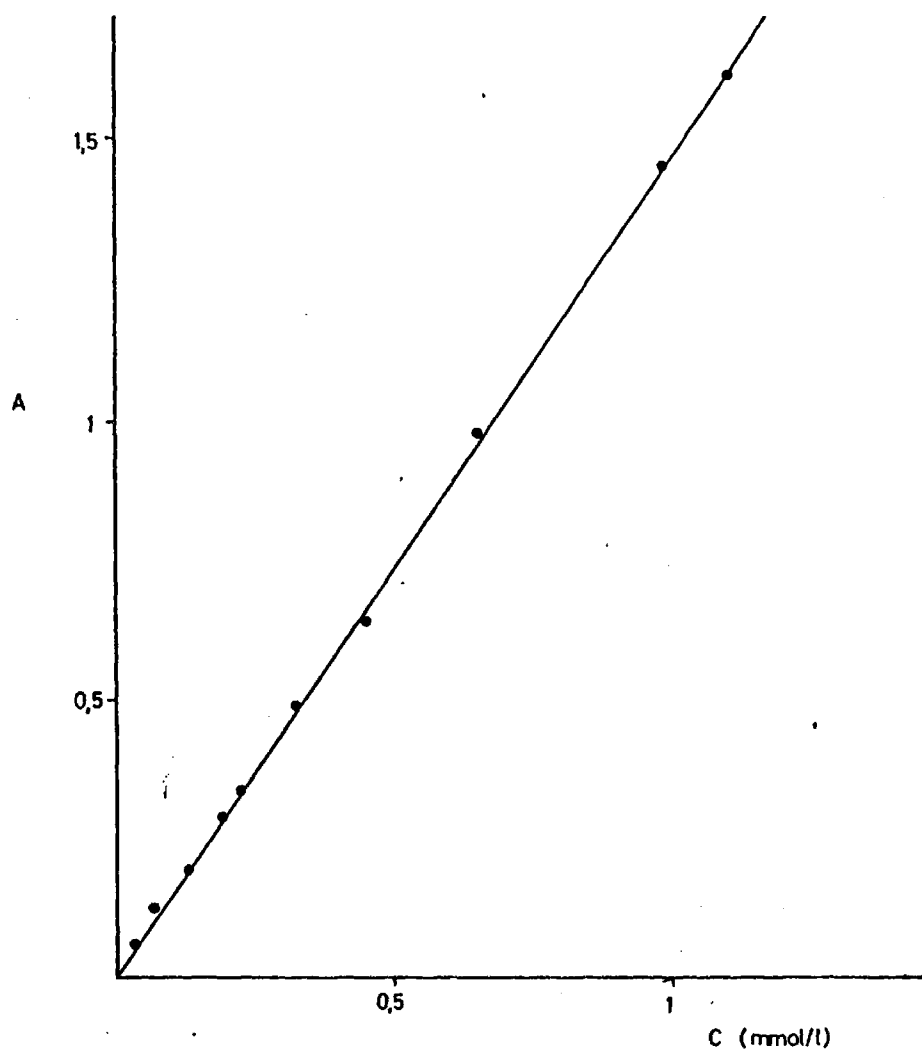


FIGURA 9.3 RECTA DE CALIBRADO DEL ESPECTROFOTOMETRO

9.4 AJUSTE DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO Y CINÉTICOS. PROGRAMA DE CÁLCULO DE REGRESIÓN NO LINEAL

El ajuste de los puntos experimentales de equilibrio a cada una de las isothermas teóricas (Langmuir, Freundlich y Prausnitz), por un lado, y de los puntos experimentales cinéticos a la ecuación empírica (6.52), por otro, se realizó aplicando un método de regresión no lineal por mínimos cuadrados, debido a Marquardt (95). Con ello se determinaron los parámetros característicos de las citadas isothermas, y los parámetros B_1, B_2, B_3, B_4 y B_5 de la ecuación (6.52) que proporcionan el mejor ajuste, y cuyos valores vienen dados en el apartado 5.2.

A continuación se indican las bases del método y se da un esquema general del proceso de cálculo, el cual se llevó a cabo mediante un programa de cálculo en lenguaje FORTRAN IV con un ordenador IBM 360/70.

Sean:

- a) $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ una matriz de n variables independientes.
- b) y una variable independiente única.
- c) $\Delta = (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p)$ una matriz de p parámetros a estimar.
- d) $y = f(X, \Delta)$ una relación funcional supuesta entre X, Δ e y .

Dados una serie de valores observados de las variables que forman la matriz X y los correspondientes valores de y , se desea determinar los valores que deberán adoptar los parámetros, esto es, determinar Δ , de modo que la relación funcional f sea óptima, en el sentido de que la suma de los cuadrados de las desviaciones entre los valores observados de y y los predichos por el método sea mínima.

La función $f(X, \Delta)$ que se supone explícita, puede ser no lineal en Δ , y debe tener una solución numérica única para cada conjunto de valores de X y de Δ . El programa de cálculo determina los valores de los parámetros de forma que se cumpla:

$$\phi = \sum_{i=1}^N d_i^2 = \text{mínimo} \quad (9.8)$$

donde:

$$d_i = \bar{y}_i - y_i$$

siendo y_i el valor observado e \bar{y}_i el predicho, para la variable in- dependiente en la i -ésima observación; N es el número de observa- ciones hechas.

9.5 CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

Para el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia externa, K_L , se utilizaron las correlaciones deducidas por E. Costa y col. (44), en una instalación experimental similar a la utilizada en este trabajo.

Dichas correlaciones son las siguientes:

$$\frac{d K_L}{D} = 1,71 \left[\frac{N T^2 \rho_L}{\mu} \right]^{0,63} \left[\frac{\mu}{\rho_L D_{12}} \right]^{1/3} \left[\frac{d}{H} \right]^{0,104} \quad (9.9)$$

para R_{ei} menor que 24000

$$\frac{d K_L}{D} = 66,5 \left[\frac{N T^2 \rho_L}{\mu} \right]^{0,27} \left[\frac{\mu}{\rho_L D_{12}} \right]^{1/3} \left[\frac{d}{H} \right]^{0,104} \quad (9.10)$$

para R_{ei} menor que 24000

siendo:

- d = diámetro del tanque = 0,261 m
- T = diámetro del agitador (m)
- H = altura del líquido en el tanque = 0,118 m
- N = velocidad de agitación (r.p.h.)
- ρ_L = densidad del líquido (kg/m³)
- D_{12} = difusividad (m²/h)
- μ = viscosidad (kg/m h)
- R_{ei} = número de Reynolds modificado

El número de Reynolds crítico es 24000, y se alcanza cuando las partículas sólidas están totalmente suspendidas en el seno del líquido

Para las diversas condiciones de operación de los experimentos realizados, se han obtenido los correspondientes valores del coeficiente de transferencia de materia indicados en la tabla 9.3. La última columna de dicha tabla recoge los valores de K_L con las unidades apropiadas para su utilización en el programa de cálculo DIPOR.

Temperatura	T	N	Re_i	K_{L_1}	K_{L_2}	K_1
25	0,0762	24000	43314		0,227	0,0631
25	0,0508	30000	24063		0,194	0,0054
25	0,0508	24000	19251	0,163		0,0045
40	0,0508	24000	26226		0,301	0,0084
10	0,0508	24000	13156	0,061		0,0017
°C	m	r.p.h		m/h	m/h	cm/s

TABLA 9.3

9.6 LISTA DEL PROGRAMA DE CALCULO DIPORL

PROGRAMA PRINCIPAL

```

C      PROGRAMA DIPORL
C      RESOLUCION EN ESFERICAS DE LA ECUACION DE DIFUSION.
C      APLICACION AL CASO DE ADSORCION DE LIQUIDOS. SE EVA-
C      LIA LA CONCENTRACION EN LA FASE LIQUIDA EXTERNA
C
C      *****
C      DIMENSION TITULO(15),ALAMB(500),COEF(500)
C      CURVA(B1,B2,B3,B4,B5,AMINUT)=B1+(AMINUT*B3+B2)/(AMINUT+1.)**2.+
C      *B4/EXP(AMINUT*B5)
5      READ(5,100,FND=999)(TITULO(I),I=1,16)
      N=1
      WRITE(5,101)TITULO
      READ(5,102)B1,B2,B3,B4,B5
      READ(5,102)RAD,RDP,ALFAP,AKL,JTE
      READ(5,102)JVE,CO,CPD,CEQ,AK1,JVED
      WRITE(6,103)RAD,RDP,ALFAP,AKL
      WRITE(6,104)JVE,CO,CPD,CEQ,AK1,UVED
      WRITE(6,105)B1,B2,B3,B4,B5
      NDEI=0
      AL=ALFAP*(1.-ALFAP)*AK1
      BETA=AL*UVED/(RDP*UVE)
10      IF(NDEI.NE.0)GO TO 5
      READ(5,107)DEI,NDEI
12      EPS=DEI/(AKL*RAD)
      GAMA=AL/(ALFAP*DEI)
      WRITE(6,108)DEI,EPS,GAMA
      CALL AUTIV(BETA,EPS,GAMA,RAD,COEF,ALAMB,M)
      SN=1./(5.*(1.+BETA))
11      WRITE(6,109)
      L=0
      S=0.
      TIEMPO=0.
      TFE=DTF
16      TIEMPO=TIEMPO+TE
      AMINUT=TIEMPO/60.
      L=L+1
      SUMA=0.
      DO 17 I=1,M
      EXPON=ALAMB(I)*TIEMPO
      IF(A3S(EXPON).GT.20.) GO TO 171
      TERM=COEF(I)*EXP(EXPON)
17      SUMA=SUMA+TERM
171      C=(SUMA/SN)*(CO-CEQ)+CEQ
      CT=C*1.E5
      Z=(CO-C)/(CO-CEQ)
      IF(Z.GT.0.995) GO TO 173
      CE=CURVA(B1,B2,B3,B4,B5,AMINUT)

```

```

S=S+ABS(CE-CT)
IF(Z.LT.0.9) DESV=S/L
WRITE(6,110) AMINUT,CT,Z,SUM
IF(TIEMPQ.GT.1.)TE=600.
IF(TIEMPQ.GT.7200.)TE=1200.
IF(TIEMPQ.GT.24000.)TE=3600.
IF(TIEMPQ.GT.86400.)TE=7200.
IF(TIEMPQ.GT.432000.)TE=300000.
GO TO 16
173 WRITE(6,111) DESV
GO TO 10
999 CONTINUE
C FORMATOS*****
100 FORMAT(16A4)
101 FORMAT('1',///5X,' PROGRAMA DIPORL/ RESULTADOS'/5X,29(1H*)/5X,16A4
*//)
102 FORMAT(16E10.6)
103 FORMAT(5X,'DATOS'/' RAD=',F5.3,5X,'RDP=',F5.3,5X,'ALFAP=',F5.3,5X,
*'AKL=',F8.6/)
104 FORMAT(' UVE=',F6.0,4X,'CO=',1PE9.3,2X,'CPO=',E9.3,3X,'CEQ=',E9.3/
*/' AK1',3PF9.2,3X,'JVED=',F8.4//)
105 FORMAT(' B1=',F9.5,5X,'B2=',F9.5,5X,'B3=',F9.5,5X// ' B4=',F9.5,
*5X,'B5=',F10.5//60(14*))
107 FORMAT(10.6,13)
108 FORMAT(///' COEFICIENTE DE DIFUSION=',1PE15.5,5X,'EPS=',E15.7,' GAMA
*=',F15.7///5X,'OMG(1)',14X,'LAMB(1)',15X,'COEF(1)')
109 FORMAT(///6X,'AMINUT',3X,'CT',16X,'Z')
110 FORMAT(F12.0,6X,1PE11.4,8X,OPF6.4,10X,E15.7)
111 FORMAT(///10X,'DESV=',1PE11.4//50(1H*)///)
*****
C
C
C
C *****
C UNIDADES DEL PROGRAMA DIPORL
C ALFAP.....C.C. DE POROS/C.C. DE PARTICULA
C UVE.....C.C.
C RAD.....CENTIMETROS
C JVED.....GRAMOS
C CO.....MOLES/C.C.
C CEQ.....MOLES/C.C.
C AK1.....PENDIENTE ADIMENSIONAL
C DEL.....COEFICIENTE DE DIFUSION CM2/S
C DTE.....TIEMPO INICIAL SEGUNDOS
C CT.....CONCENTRACION TEORICA MMOL/LITRO
C CE.....CONCENTRACION EXPERIMENTAL MMOL/LITRO
C DESV.....DESVIACION MEDIA MMOL/LITRO
C Z.....GRADO DE APROXIMACION AL EQUILIBRIO
STOP
END

```

SUBROUTINA AUTOV

```

SUBROUTINE AUTOV(BETA, EPS, GAMMA, RAD, COEF, ALAMB, M)
DIMENSION COEF(500), ALAMB(500)
DARG=0
S=0
DO 15 I=1, 500
M=I
DARG1=-1.5707960
DARG2= 1.5707960
DIF1=-1.
DIF2=1.
S=S+3.1415926
102  TA=1
103  ARG=DARG+S
      AK=3.*BETA-EPS*ARG**2
      DIF=TAN(ARG)/ARG-AK/(AK+ARG**2)
      IF(DIF) 115, 111, 105
105  DIF2=DIF
      DARG2=DARG
      GO TO (106, 108), IA
106  ETA=DARG1
      GO TO 110
115  DIF1=DIF
      DARG1=DARG
      GO TO (107, 108), IA
107  ETA=DARG2
110  DARG=DARG+(ETA-DARG1)/10.
      TA=2
      GO TO 103
109  ARG1=DARG1+S
      ARG2=DARG2+S
      IF((ARG2-ARG1)/ARG2-0.00001) 111, 111, 109
C***EN LA SENTENCIA ANTERIOR SE HA CAMBIADO LA TOLERANCIA A 0.00001
109  DARG=DARG1-(DARG2-DARG1)*DIF1/(DIF2-DIF1)
      GO TO 102
111  OMG=ARG
      ALAMB(I)=-((OMG**2)/(GAMMA*RAD**2))
      SIG=OMG*COS(OMG)
      TAU=SIN(OMG)
      FI=(-AK+2.*(EPS-1.))*TAU
      COEF(I)=(SIG-TAU)/(((1.+2.*EPS)*SIG-FI)*OMG**2)
14  CONTINUE
      IF(COEF(I).LT.1.E-6) GO TO 13
15  CONTINUE
      WRITE(6, 116)
13  RETURN
112  FORMAT(E15.7, 6X, E15.7, 6X, E15.7)
115  FORMAT('/// EL NUMERO DE COEFICIENTES ES MAYOR QUE 300')
      END

```

SUBROUTINA COEFI

```

SUBROUTINE COEFI (DEI, DESV, ADESV, N, ABSER, *, *)
  IF (N.GT.20) RETURN 2
  IF (N.GE.1) GO TO 12
  IF (N.GT.1) GO TO 10
  ADESV=DESV
  DEI=DEI+1.E-5
  N=N+1
  RETURN 1
10  IF (N.GT.15) RETURN 2
  IF (ABS(ADESV-DESV).LT.ABSER) RETURN 2
  IF (DESV-ADESV) 11,11,12
11  DEI=DEI+1.E-5
  ADESV=DESV
  N=N+1
  RETURN 1
12  DEI=DEI-2.E-6
  ADESV=DESV
  N=N+1
  RETURN 1
END

```

9.7 CALCULO DEL PUNTO DE EQUILIBRIO CORRESPONDIENTE A LOS EXPERIMENTOS CINETICOS

Para la obtención del coeficiente de difusión interna de un experimento cinético, es necesario conocer el punto de equilibrio del mismo. Disponiendo de la expresión teórica de la isoterma de equilibrio y de la ecuación del balance de materia global, el punto de equilibrio será la solución del sistema formado por estas dos ecuaciones:

Ecuación de equilibrio de Prausnitz:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{aC} + \frac{1}{bC^b} \quad (9.11)$$

Ecuación del balance de materia:

$$(C_o - C) V = (n - n_o) W \quad (9.12)$$

Este sistema de dos ecuaciones algebraicas con dos incógnitas, C y n, no tiene solución analítica, habiéndose utilizado por tanto para su resolución un algoritmo iterativo que opera siguiendo las etapas siguientes (figura 9.4):

- a) Se toma como aproximación inicial el punto (C_o, n_o)
- b) Se calcula mediante la ecuación (9.11) el valor correspondiente a n para $C=C_o$, que se denominará n_1^o , y se halla la intersección de la recta del balance de materia, con la recta que une el punto (C_o, n_1^o) con el origen de ordenadas, obteniéndose la nueva aproximación (C_1, n_2^1) .
- c) Se repite el proceso de cálculo con el punto (C_1, n_2^1) , hasta obtener un valor de C_n tal que la diferencia entre los valores de n_1^n y n_2^n sea inferior a una determinada tolerancia para la iteración n-ésima.

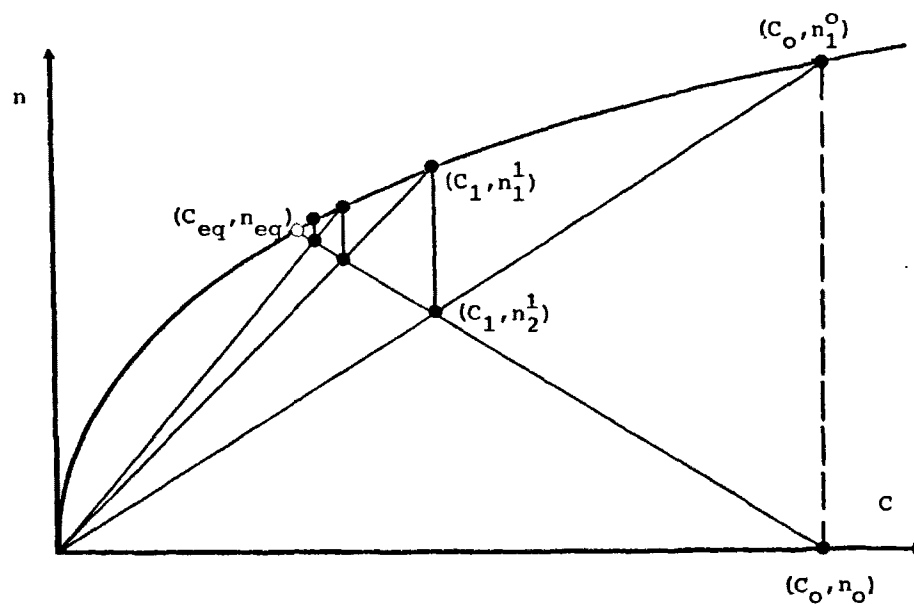


FIGURA 9.4

Esquema del algoritmo iterativo utilizado para la determinación del punto de equilibrio (c_{eq}, n_{eq}) a partir del punto inicial (c_o, n_o) .

9.8 CALCULO DE UN EXPERIMENTO DE CINETICA

A continuación se resumen los cálculos completos de un experimento cinético, concretamente el experimento C-32, cuyas condiciones de operación se detallan en la tabla 5.38.

Inicialmente se introdujeron en el reactor 2 litros de una disolución de fenol de concentración:

$$C'_O = 4,437 \text{ mmol/l}$$

y un peso de carbón de:

$$W = 9,8054 \text{ g}$$

Se mantuvo el sistema en contacto durante 87 horas, hasta alcanzar un 98,24% de aproximación al equilibrio teórico, lo cual suponía una concentración en la disolución:

$$C_1 = c_O = 0,166 \text{ mmol/l}$$

y en el adsorbente (calculado mediante el balance de materia):

$$n_O = 1,066 \text{ mmol/g}$$

Se añadió entonces 1 litro de una disolución de fenol de concentración:

$$C_2 = 3,673 \text{ mmol/l}$$

y se comenzó a medir el tiempo.

La concentración inicial en la fase líquida externa C_O , se calculó mediante la ecuación (4.3):

$$C_O = \frac{3,763 + 2 \cdot 0,166}{3} = 1,335 \text{ mmol/l}$$

El punto de equilibrio del experimento se calculó según el algoritmo descrito en el apéndice 9.7, resultando ser:

$$C_{eq} = 0,270 \text{ mmol/l} \quad ; \quad n_{eq} = 1,211 \text{ mmol/g}$$

A partir del punto inicial ($c_O=0,166$; $n_O=1,066$) y del de equilibrio, se calculó la pendiente representativa del experimento:

$$k = 1,116 \text{ l/g}$$

Los puntos experimentales (concentración-tiempo) se detallan en la tabla 5.38, correspondiendo el último a un valor de la concentración adimensional del 95,59% , para 640 minutos de operación.

Estos puntos experimentales fueron ajustados a la ecuación empírica (6.52), mediante el programa de cálculo descrito en el apéndice 9.4. Los valores obtenidos para B1,B2,B3,B4 y B5 (tabla 5.38), junto con los correspondientes a W,V,C₀, C_{eq}, c₀, K_L, k, ρ_p, α_p y R, constituyen los datos de entrada del programa de cálculo DIPORL. Para diversos valores del coeficiente de difusión, se obtuvo que el mínimo valor del parámetro DESV (que proporciona el programa de cálculo) , correspondía a un coeficiente de difusión interna:

$$D_1 = 5,0 \text{ cm}^2/\text{s}$$

10. BIBLIOGRAFIA

- 1.- LIPSCOMBE, F. : British Patent 2887, (1862).
- 2.- BROUGHTON, D.B. : Chem. Eng. Progress, 64, (8), 60, (1968).
- 3.- BROUGHTON, D.B.; NEUZIL, J.W.; PHARISH, J.M.; BREARLEY, C.S.:
Chem. Eng. Progress, 66, (9), 70, (1970).
- 4.- BROUGHTON, D.B. : Chem. Eng. Progress, 73, (10), 49, (1977).
- 5.- LOPEZ MATEOS, F. : Ingeniería Química, 105, junio, (1977).
- 6.- NEMEROW, N.L. : "Liquid Waste of Industry", Addison-Wesley Publishing Co., Massachusetts, (1971).
- 7.- BARNEBEY, H.L. : Chem. Eng. Progress, 67, (11), 45, (1971).
- 8.- PAULSON, E.G. : The Oil and Gas Journal, June, 29, 85, (1970).
- 9.- REY, G.; DICK, M.; DES ROSIERS, P. : Chem. Eng. Progress, 69,
(11), 45, (1973).
- 10.- BROWNING, J.E. : Chemical Engineering, sept., 7, 32, (1970).
- 11.- WEBER, W.J.; RUMER, R.R. : Water Resources Res., 1, 361, (1965).
- 12.- WESTEMARK, M. : J. Water Pollut. Control Fed., 47, (4), 704, (1975).
- 13.- MAS GARCIA, L.G. : Ingeniería Química, octubre, 169, (1977).
- 14.- BENDER, R.G. : Power, sept., (1972).
- 15.- HASSLER, J.W. : "Purification with Activated Carbon", Chem. Publishing Co. Inc., New York, (1974).
- 16.- COLLINS, J.J. : Chem. Eng. Progress, 64, (8), 71, (1968).
- 17.- ERSKINE, D.B.; SCHULINGER, W.G. : Chem. Eng. Progress, 64, (8),
71, (1971).
- 18.- FORNWALT, H.J.; HUTCHINS, R.A. : Chemical Engineering, May, 155,
(1966).
- 19.- ZOGORSKI, J.S.; FAUST, S.D. : Chem. Eng. Progress, May, 65, (1977).
- 20.- BEYCHOK, M.R. : Hydrocarbon Processing, december, 109, (1971).
- 21.- OLTRA, F. : Tesis Doctoral. Universidad de Madrid, (1969).
- 22.- BLASCO, J.M. : Tesis Doctoral. Universidad de Madrid, (1971).
- 23.- OLTRA, F.; COSTA, E. : An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., 67, (6), 665,
(1971).
- 24.- COSTA, E.; OLTRA, F.; BLASCO, J.M. : An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.
70, (2), 172, (1974).
- 25.- COSTA, E.; SOTELO, J.L.; CALLEJA, G.; MARRON, C. : AIChE J., 27,
(1), 5, (1981).
- 26.- OSTREJKO, R. Von: British Patent, 14224 (1900); 18040, (1900).

- 27.-ABRAM, J.C.: "Water Research Association Conference, April, 1973"
The Water Research Association, England, (1974).
- 28.-MARTIN, R.J.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, (3), 435, (1980).
- 29.-SMITH, J.V., et. al.: Nature, 271, 512, (1978).
- 30.-GROSE, R.W.; FLANIGEN, E.M.: U.S. Patent, 4061724, (1977).
- 31.-Rohm and Haas Technical Bulletin. November, (1974).
- 32.-TREYBAL, R.E.: "Mass Transfer Operations", Mac Graw Hill -
Kogakusha Ltd., Tokyo, (1968).
- 33.-HUTCHINS, R.A.: "Handbook of separation techniques for Chemical
Engineers", Mac Graw Hill, (1-415), (1979).
- 34.-VERMUELEN, T.: Chem. Eng. Progress, 73, (10), 57, (1977).
- 35.-Chemical and Engineering News, sept., 24, 21, (1979).
- 36.- DE BOER, J.H.: "The Dynamical Character of Adsorption", Clarendon Press, Oxford, (1968).
- 37.-MATTSON, J.S.; MARK, H.B.Jr.: "Activated Carbon: Surface Chemistry and adsorption from solution". Marcel Dekker Inc. ;
New York, (1971).
- 38.-HAYWARD, H.; Tr-pnell B.M.W.: "Chemisorption", Butterworths Publ.
London, (1964).
- 39.-GILES, C.H.; MAC EWAN, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D.: J. Chem.
Soc., 3973, (1960).
- 40.-HALL K.R.; EAGLETON, L.C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T.: Ind.
Eng. Chem. Fundamentals, 5, (2), 212, (1966).
- 41.-LANGMUIR, I.J.: J. Am. Chem. Soc., 40, 1361, (1918).
- 42.-FREUNDLICH, H.: "Colloid and Capillary Chemistry", Methuen, London, (1926).
- 43.-RADKE, C.J.; PRAUSNITZ, J.M.: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 11,
(4), 445, (1972).
- 44.-LUCAS, A.: Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, (1977).
- 45.-SATTERFIELD, Ch.N.: "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis",
The Massachusetts Institute of Technology, (1970).
- 46.-GANHO, R.; GIBERT, H.; ANGELINO, H.: Chem. Eng. Science, 30, 1231,
(1975).
- 47.-SPAHN, H.; SCHLUNDER, E.U.: Chem. Eng. Science, 30, (5), 529,
(1975).
- 48.-BRAUCH, V. ; SCHLUNDER, E.U.: Chem. Eng. Science, 30, (5), 539,
(1975).

- 49.-WEBER, T.W.; CHAKRAVORTI, R.K.: AICHE J., 20, (2), 228, (1974).
- 50.-ROSEN, J.B.: J. Chem. Phys., 20, 387, (1952).
- 51.-ROSEN, J.B.: Ind. Eng. Chem., 46, (8), 1590, (1954).
- 52.-EAGLE, S.; SCOTT, J.W.: Ind. Eng. Chem., 42, (8), 1287, (1950).
- 53.-COLWELL, C.J.; DRANOFF, J.S.: AICHE J., 12, 304, (1966).
- 54.-MILLER, C.O.M.; CLUMP, C.W.: AICHE J., 16, (2), 169, (1970).
- 55.-DRYDEN, C.E.; KAY, W.B.: Ind. Eng. Chem., 46, (11), 2294, (1954).
- 56.-MORTON, E.L.; MURILL, P.W.: AICHE J., 13, (5), 965, (1967).
- 57.-SMITH, S.B.; HILTGEN, A.X.; JUHOLA, A.J.: AICHE Symp. Ser., 63,
No. 74, 10, (1967).
- 58.-TIEN, C.; THODOS, G.: AICHE J., 5, 373, (1959).
- 59.-TIEN, C.; THODOS, G.: AICHE J., 6, 364, (1960).
- 60.-KONDIS, E.F.; DRANOFF, J.S.: AICHE Symp. Ser., 67, No. 117, 25,
(1971).
- 61.-WILSON, A.W.: Phil. Mag., 39, 48, (1948).
- 62.-EDESKUTY, F.J.; AMUNDSON, N.R.: Ind. Eng. Chem., 44, (7), 1698,
(1952).
- 63.-EDESKUTY, F.J.; AMUNDSON, N.R.: J. Phys. Chem., 56, 148, (1952).
- 64.-BRECHER, L.E.; KOSTECKI, J.A.; CAMP, D.T.: AICHE Symp. Ser., 63,
No. 74, 18, (1967).
- 65.-DEDRICK, R.L.; BECKMANN, R.B.: AICHE Symp. Ser., 63, No. 74, 68,
(1967).
- 66.-SCHWUGER, M.J.; JUNTGEN, H.; PETERS, W.: Chemie. Ing. Techn., 40,
903, (1968).
- 67.-FURUSAWA, T.; SMITH, J.M.: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 12, (2),
197, (1973).
- 68.-FURUSAWA, T.; SMITH, J.M.: AICHE J., 20, (1), 88, (1974).
- 69.-KOMIYAMA, H.; SMITH, J.M.: AICHE J., 20, (4), 728, (1974).
- 70.-KOMIYAMA, H.; SMITH, J.M.: AICHE J., 20, (6), 1110, (1974).
- 71.-SUZUKI, M.; KAWAZOE, K.: J. Chem. Eng. Japan, 8, (5), 379, (1975).
- 72.-AMMONS, R.D.; DOUGHARTY, N.A.; SMITH, J.M.: Ind. Eng. Chem.
Fundamentals, 16, (2), 263, (1977).
- 73.-LEE, L.K.; RUTHVEN, D.M.: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 16, (2),
290, (1977).
- 74.-PRASHER, B.D.; YI HUA MA: AICHE J., 23, (3), 303, (1977).

- 75.-SUDO, Y.; MISIC, D.M.; SUZUKI, M.; Chem., Eng., Science, 33, 1290, (1978).
- 76.-PRASHER, B.D.; GABRIEL, G.A. ; HUA MA Y.; AICHE J., 24, (6), 1118, (1978).
- 77.-NERETNIEKS, I.: Chem., Eng., Science, 31, (2), 107, (1976).
- 78.-NERETNIEKS, I.: Chem., Eng., Science, 31, (6), 465, (1976).
- 79.-GILLILAND, E.R.; BADDOUR, R.F.; PERKINSON, G.P.; SLADEK, K.J.: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 13, (2), 95, (1974).
- 80.-SLADEK, K.J.; GILLILAND, E.R.; BADDOUR, R.F.: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 13, (2), 100, (1974).
- 81.-MATTSON, J.S.; MARK, H.B.; MALBIN, M.D.; WEBER, W.J.; CRITTENDEN, J.C.: J. Coll. Int. Sci., 31, (1), 116, (1969).
- 82.-ZOGORSKI, J.S.; FAUST, S.D.; HAAS, J.H.: J. Coll. Int. Sci., 55, (2), 329, (1976).
- 83.-GOULD, E.S.: "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", Holt, Rinehart and Wiston, New York (1959).
- 84.-"Reglamento de actividades molestas, insalubres, nocivas y peligrosas". B.O.E., 7, diciembre, (1961).
- 85.-VERSCHUEREN, K.: "Handbook of environmental data on organic chemicals", Van Nostrand Reinhold Co., New York (1977).
- 86.-FRITZ, W.; SCHLUENDER, E.U.: Chem. Eng. Science, 29, (5), 1279, (1974).
- 87.-MAMCHENKO, A.V.; MARUTOVSKII, R.M.; KOGANOVSKII, M.L.: Russ. J. Phys. Chem., 53, (5), 741, (1979).
- 88.-JOHANSON, R.; NERETNIEKS, I.: Chem. Eng. Science, 35, (4), 979, (1980).
- 89.-CHIHARA, K.; SUZUKI, M.; KAWAZOE, K.: AICHE J., 24, (2), 237, (1978).
- 90.-ALLEN, T.: "Particle Size Measurement", Chapman and Hall, London, (1975).
- 91.-SCHERWOOD, T.K.; PIGFORD, R.L.: "Mass Transfer", Mac Graw Hill, (1975).
- 92.-PERRY, R.H.; CHILTON, C.H.: "Chemical Engineers' Handbook", Mac Graw Hill, New York, (1973).
- 93.-OTHMER, D.F.; THACKAR, M.S.: Ind. Eng. Chem., 45, 589, (1953).

- 94.-STEPHEN, H.; STEPHEN, T.: "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds", Pergamon Press, (1963).
- 95.-MARQUARDT, D.W.: J.Soc.Indust.Appl.Math., 11, 431, (1963).
- 96.-HERRANZ, J. : Tesis Doctoral. Universidad de Madrid.
- 97.-CAÑIZARES, P. : Tesina de licenciatura. Universidad de Madrid.
(1981).

